Die Funktionalität und der Mechanismus der Netzwerkbildung bei cis-1.4-Polyisopren unter Einwirkung energiereicher Strahlen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereiches Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Norbert Steiner

aus Beuthen

1970

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548902_0055

Die Funktionalität und der Mechanismus der Netzwerkbildung bei cis-1.4-Polyisopren unter Einwirkung energiereicher Strahlen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereiches Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Norbert Steiner

aus Beuthen

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Referent: Professor Dr. Arnim Henglein

2. Referent: Professor Dr. Georg Manecke

Tag der mündlichen Prüfung: Dezember 1970

Tag der Promotion:

Die vorliegende Arbeit wurde in der Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin, in der Zeit von April 1967 bis Januar 1970 als Teil eines Forschungsvorhabens durchgeführt; sie wurde ermöglicht durch eine finanzielle Unterstützung der Bundesministerien für wissenschaftliche Forschung und Wirtschaft und das fördernde Interesse des Präsidenten der Bundesanstalt für Materialprüfung, Herrn Prof. Dr. M. Pfender, sowie des Leiters der Abteilung 3, Herrn Prof. Dr. G.W. Becker.

Sehr zu Dank verpflichtet bin ich Herrn Prof. Dr. A. Henglein und Herrn Prof. Dr. G. Manecke für die Diskussionen und die kritische Durchsicht der Arbeit.

Inhalt

		Seite
1.	Einleitung	1
1.1.	Wirkung energiereicher Strahlen auf Polymere	1
1.2.	Beschreibung eines dreidimensionalen Polymer-Netzwerkes	2
1.3.	Problemstellung	2
1.4.	Literaturübersicht	3
2.	Theoretische Grundlagen	5
2.1.	Anwendungsbereich der verschiedenen Verfahren zur Bestimmung der Netzstellendichte und des Abbaus	5
2.2.	Sol-Gel-Analyse	6
2.2.1.	Bedeutung der inter- und intramolekularen Vernetzung	6
2.2.2.	Bestimmung der Dichte tetrafunktioneller Netzstellen ohne permanenten Abbau	7
2.2.3.	Bestimmung der Dichte tetrafunktioneller Netzstellen mit permanentem Abbau	7
2.2.4.	Bestimmung der Dichte trifunktioneller Netzstellen ohne permanenten Abbau	8
2.2.5.	Bestimmung der Dichte trifunktioneller Netzstellen mit permanentem Abbau	8
3.	Experimentelles	9
3.1.	Das Ausgangsprodukt	9
3.2.	Bestrahlungen	10
3.3.	Bestimmung des Sol-Anteiles	12
3.4.	Statische Kraft-Dehnungsmessungen	13
3.4.1.	Herstellung der Proben	13
3.4.2.	Messung der Zugdehnung bei konstanter Kraft	14
3.5.	Strahlenchemische Spannungsrelaxation	14
3.6.	Bestimmung des spezifischen Volumens	15
4.	Versuchsergebnisse	17
4.1.	Abhängigkeit des Sol-Anteiles von der Dosisleistung, der Temperatur und der Gegenwart von Luftsauerstoff während der Bestrahlung	17
4.2.	Nacheffekte	17
4.3.	Sol-Anteil in Abhängigkeit von der Dosis	17
4.4.	Abhängigkeit der Dehnung von der Kraft	18
4.5.	Strahlenchemische Spannungsrelaxation	19
4.6.	Abhängigkeit des spezifischen Volumens von der Dosis	21
5.	Diskussion der Ergebnisse	22
6.	Mechanismus der Vernetzung	31
7.	Zusammenfassung	35
8.	Literaturzitate	38

1.1. Wirkung energiereicher Strahlen auf Polymere

Die Einwirkung energiereicher Strahlen auf Polymere[1) 2)] im festen Zustand wie in Lösung[3)] führt zur Verknüpfung und zum Abbau der Polymerketten. Außerdem werden niedermolekulare Gase, vor allem H_2, in geringeren Mengen CH_4, C_2H_6, CO_2, CO u.a. abgespalten und schließlich werden Doppelbindungen gebildet oder verbraucht sowie Änderungen der sterischen Anordnung (z.B. cis-trans-Umlagerung) hervorgerufen.

Von besonderem Interesse sind der Abbau und die Vernetzung, da diese Prozesse weitgehend die physikalischen Eigenschaften der Polymeren prägen. Vernetzung und Abbau treten häufig gleichzeitig auf, wodurch sich gewisse Schwierigkeiten bei der Ausbeute-Bestimmung ergeben. Ob das eine oder andere überwiegt, hängt bei Bestrahlung im Vakuum von dem chemischen Aufbau der Polymere und nicht von der Intensität und der Energie, bei Polymeren im festen Zustand ebenso nicht von dem spezifischen Energieverlust (LET, linear energy transfer) der Strahlung ab. Bei Polymeren in verdünnter Lösung wurde eine Abhängigkeit von der LET beobachtet[3)]. Die Bestrahlung in Gegenwart von Sauerstoff führt - abhängig von der Intensität der Strahlung und des Oberflächenvolumenverhältnisses der Proben - zu einem überwiegenden Abbau. Polymere, die in ihrer Monomereinheit ein quartäres Kohlenstoffatom enthalten, werden nahezu ausschließlich, auch bei Bestrahlung im Vakuum, abgebaut; die meisten technologisch bedeutsamen Polymere werden bei Ausschluß von Sauerstoff mit einem G-Wert im Bereich von 0,1 - 5 überwiegend vernetzt. (G-Wert = Zahl der Vorgänge pro 100 eV absorbierter Strahlenenergie).

Bei Bestrahlung mit Co-60-Gammastrahlen, die in dieser Arbeit verwendet wurden, wird von Kohlenwasserstoff-Polymeren weniger als 1 % der eingestrahlten Energie absorbiert und so für strahlenchemische Reaktionen nutzbar. Durch Wechselwirkung der Gammaquanten, deren Energie von 1,17 MeV und 1,33 MeV um viele Größenordnungen über der chemischen Bindungsenergie der einzelnen Atome des Polymermoleküls liegt, mit der Elektronenhülle der Atome werden Elektronen abgespalten und das betreffende Atom ionisiert. (Photo- und Comptoneffekt). Diese Elektronen, sog. Sekundärelektronen, durchdringen auf eigenen Bahnen (engl.: track) die Substanz und bilden ihrerseits wiederum unter Bildung von Radikal-Ionen Elektronen, von denen der größte Teil eine Energie von unter 100 eV enthält und in unmittelbarer Umgebung ihres Entstehungsortes, in Gruppen (engl.: spurs) etwa 2-3 Radikal-Ionen und ebensoviel angeregte Atome erzeugt. Einige wenige Elektronen (sog. δ-Elektronen) erhalten jedoch von den Sekundärelektronen einen so großen Überschuß an Energie, daß sie auf eigenen Bahnen größere Entfernungen unter Erzeugung weiterer Radikal-Ionen und angeregter Atome zurücklegen. An etwa der Hälfte aller Ionisationen sind die δ-Elektronen beteiligt. Erst durch diese kaskadenartige Bildung der Primärprodukte der strahlenchemischen Reaktionen werden die Umsätze hoch genug, um der Messung gut zugänglich zu sein, insbesondere bei Polymeren, bei denen bereits Ausbeuten an Vernetzungen bzw. Abbauvorgängen in der Größe von etwa 10^{-5} Mol/ml die physikalischen Eigenschaften der Polymeren, wie Elastizität, Molgewicht und Löslichkeit erheblich verändern können.

Nach Samuel und Magee[4)] ist bei Absorption von Gammastrahlen der Abstand der spurs auf der Bahn der Sekundär- und δ-Elektronen etwa 1000 nm, der spur-Durchmesser etwa 2 nm.

Der Primärprozeß ist in etwa 10^{-14} bis 10^{-12} Sekunden abgeschlossen[5)]; er führt zur Bildung von Radikal-Ionen, angeregten Atomen und thermalisierten Elektronen. In fester Phase, die hier nur interessiert, und besonders bei Makromolekülen, kombinieren die Elektronen größtenteils wieder mit den Radikal-Ionen in einer Neutralisationsreaktion und bilden angeregte Atome. Diese und die aus dem Primär-Prozeß verbliebenen angeregten Moleküle wandeln sich entweder in relativ langlebige Triplettzustände um[6)], reagieren zum Teil miteinander oder verlieren ihre Energie strahlungslos durch Erhöhung der thermischen Bewegung der Moleküle bzw. durch Fluoreszenz.

Die Konkurrenz-Reaktion ist die Dissoziation der angeregten Zustände in Radikale, den bedeutendsten Zwischenprodukten strahlenchemischer Reaktionen[7) 8)]. Die Lebensdauer der Radikale - in festen Polymeren kann diese selbst bei Raumtemperatur Tage bis Wochen betragen[9)] - ist genügend groß, daß sie diffusiv aus der spur entkommen können, sich homogen in der Substanz verteilen und schließlich in einem letzten Reaktionsschritt die Bildung der stabilen, statistisch über die gesamte Substanz verteilten Endprodukte veranlassen.

Der Ablauf der Primärprozesse sowie der Mechanismus der Folgereaktionen, zum Beispiel die Vernetzung und der Abbau von Polymeren, ist bis heute noch nicht eindeutig geklärt; die Kurzlebigkeit der Primärprodukte und die Mannigfaltigkeit der Nebenreaktionen stehen dem entgegen.

Die Gesamtkonzentration der gebildeten Produkte ist so gering, daß im allgemeinen in einem weiten Dosisbereich Sättigungseffekte bei der Vernetzung und dem Abbau von Polymeren nicht auftreten und demzufolge die beobachteten Ausbeuten unabhängig von der absorbierten Dosisleistung und proportional zur absorbierten Dosis sind. Für die Ergebnisse und Schlußfolgerungen dieser Arbeit ist diese Feststellung von großer Bedeutung.

1.2. Beschreibung eines dreidimensionalen Polymer-Netzwerkes

Ein Polymer-Netzwerk besteht aus den Primär-Makromolekülen endlicher Größe, die über Netzstellen in alle Raumrichtungen untereinander verknüpft sind. Es stellt ein Riesenmolekül dar, dessen Ausmaß lediglich durch die endliche Größe der Probe begrenzt ist. Die Molekülteile zwischen zwei benachbarten Netzstellen werden als Netzwerkketten bezeichnet. Die Zahl der von einer Netzstelle ausgehenden, elastisch effektiven Netzwerkketten bestimmt die Funktionalität f dieser Netzstelle. Der Begriff der Funktionalität ist zuerst von Carothers und dann von Flory[10)] auf die Polymerisation bzw. Polykondensation von Polymeren angewandt worden.

Einer Terminologie der Reaktionskinetik folgend, wird von poly-, oligo-, tetra-, tri-, di-, mono- und schließlich von a-funktionellen Netzstellen gesprochen[1) 10)].

Gegenstand dieser Arbeit ist das strahlenchemische Netzwerk hoher Dehnbarkeit (Elastomer) mit statistischer Verteilung der Netzstellen des bei Raumtemperatur amorphen linearen Polymers cis-1.4-Polyisopren, des synthetischen Analogons von Naturkautschuk, bei dessen Studium weniger Schwierigkeiten zu erwarten sind als bei allen anderen möglichen Polymernetzwerken.

Werden Kettenreaktionen, die zu oligo- und polyfunktionellen Netzstellen führen können, ausgeschlossen, sind zum Aufbau dieses Netzwerkes folgende Strukturen möglich:

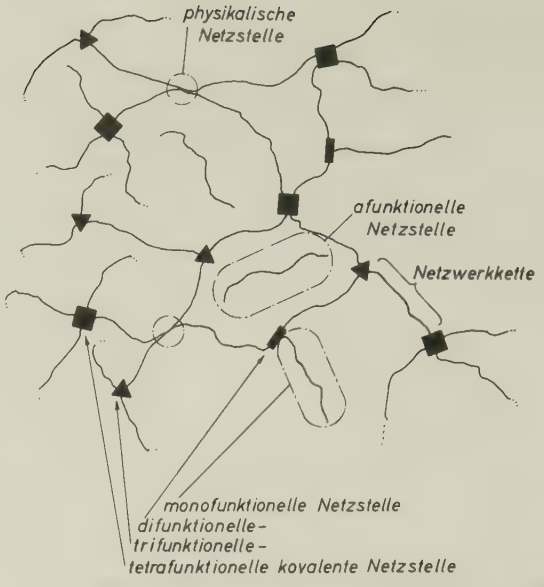


Abb. 1
Mögliche Strukturen eines amorphen Polymernetzwerkes

Bei genügend hoher Vernetzungsdichte verlieren die Primärmoleküle ihre Identität, so daß die Frage, ob eine inter- oder/und intramolekulare Vernetzung vorliegt (d.h. Verknüpfung zweier Kettenatome verschiedener Makromolekeln oder der gleichen Makromolekel) bedeutungslos wird. Für den Sol-Gel-Bereich (bei geringer Vernetzungsdichte) wird auf diese im Abschnitt 2.2.1. näher eingegangen.

Zur quantitativen Beschreibung eines Polymernetzwerkes dient im allgemeinen die auf die Massen- oder die Volumeneinheit bezogene Molzahl der Netzwerkketten oder der Netzstellen, die Netzwerkketten- oder Netzstellendichte. Diese Größen stehen - wie später gezeigt wird - über die Funktionalität in bestimmter Beziehung zueinander. Bisweilen wird auch die Molzahl der an der Vernetzungsreaktion beteiligten Monomereinheiten herangezogen. Die gebräuchlichen Einheiten sind Mol/ml bzw. Mol/g. Je nach Bestimmungsverfahren wird die eine oder andere Größe erhalten oder bei den Berechnungen vorgezogen. Unmittelbar wird mit Hilfe der Sol-Gel-Analyse die Netzstellendichte, mittels Elastizitätsmessungen die Netzwerkkettendichte erhalten, die häufig über das "Molgewicht" der Netzwerkkette M_c mit $\frac{\varrho}{M_c}$ $\left[\text{Mol/ml}\right]$ oder $\frac{1}{M_c}$ $\left[\text{Mol/g}\right]$ angegeben wird.

Die bedeutsamste Art des Abbaus eines Polymernetzwerkes ist die Spaltung von elastisch effektiven Netzwerkketten. Dabei werden mono-funktionelle Netzstellen gebildet, die weiterreagieren können (temporärer Abbau) oder ein stabiles Endprodukt (permanenter Abbau) darstellen[8)]. Die Summe aus temporärem und permanentem Abbau wird als Gesamtabbau bezeichnet.

1.3. Problemstellung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Bestimmung der Funktionalität der Netzstellen sowie der Abbau-

ausbeute eines durch Einwirkung von Co-60-Gammastrahlen gebildeten Netzwerkes aus synthetischem cis-1.4-Polyisopren. Daran geknüpft ist die Frage, inwieweit die bekannten Methoden zur Bestimmung der Netzstellendichte und des Abbaus zu modifizieren oder anwendbar sind, welchen Einfluß die Funktionalität auf die physikalischen Eigenschaften des Netzwerkes ausübt und nach welchem Mechanismus das Netzwerk gebildet wird.

Insbesondere interessiert, ob die kovalenten Verknüpfungspunkte tri- und/oder tetrafunktionell sind. Die tetrafunktionelle Netzstelle kann durch Kombination zweier seitenständiger Makroradikale, die trifunktionelle durch Kombination eines durch Spaltung einer Netzwerkkette sich bildenden endständigen mit einem seitenständigen Makroradikal entstehen.

In üblicher Weise werden gummielastische Netzwerke auf chemischem Wege durch Vernetzung mit Schwefel, Peroxid oder Metalloxiden hergestellt. Chemische Vernetzungsreaktionen sind sehr komplex und werden häufig durch geringe Mengen von Verunreinigungen in ihrem Ablauf gestört, so daß ein quantitativer Umsatz des Netzmittels nicht erwartet werden kann. Mit Hilfe energiereicher Strahlen lassen sich dagegen Netzwerke hoher Reinheit reproduzierbar herstellen, die als Modelle für die konventionellen Netzwerke dienen können. Da die Alterung von Elastomeren in einem Zusammenspiel von Vernetzung und Abbau besteht, werden Möglichkeiten zu ihrer objektiven Beurteilung eröffnet. Die übliche Betrachtung der Kinetik der Vernetzung ist nicht notwendig, da die Umsätze proportional der Dosis sind.

1.4. Literaturübersicht

Seit etwa 15 Jahren wird das Verhalten von Polymeren gegenüber Einwirkung energiereicher Strahlen sehr intensiv untersucht. Eine Reihe von Arbeiten befassen sich mit cis-1.4-Polyisopren in festem Zustand[12-25] und in Lösung[26].

Die afunktionellen Netzstellen (löslicher Anteil) spielen nur bei Polymeren mit hohem Abbau/Vernetzungsverhältnis eine Rolle. Sie sind leicht durch Herauslösen aus dem Netzwerk zu entfernen und werfen daher bei der Untersuchung der Eigenschaften von Polymer-Netzwerken keine Probleme auf.

Die monofunktionellen Netzstellen (Kettenenden) werden ausschließlich in Zusammenhang mit ihrem Einfluß auf das Kraft-Dehnungsverhalten von Netzwerken behandelt[27) 28) 29) 10)]; der quantitative Nachweis der Richtigkeit der verschiedenen theoretischen Ansätze dazu steht noch aus.

Im allgemeinen wird davon ausgegangen, daß der Aufbau eines Netzwerkes über tetrafunktionelle Netzstellen erfolgt. Wenige Hinweise über die trifunktionelle Netzstellenbildung sind in der Literatur zu finden. Bei löslichen Polymeren entspricht diese der Langkettenverzweigung (engl. long-chain-branching [LCB] [33]). So werden bei mechanischer Beanspruchung von Polymernetzwerken zu großen Verformungsgraden oder bei hoher Verformungsgeschwindigkeit, insbesondere unterhalb der Einfriertemperatur, zu geringen Verformungsgraden Netzwerkketten zerrissen, die "in einem Heilprozeß" unter Ausbildung trifunktioneller Netzstellen mit dem noch intakten Netzwerk reagieren. Bei dynamisch-mechanischer Beanspruchung wird in der Weise ein vorzeitiger Ermüdungsbruch des polymeren Werkstoffes verhindert.

E.H. Andrews und P.E. Reed konnten in einer neueren Arbeit zeigen,[30] daß die Vernetzungsdichte von Naturkautschuk, der bei -120°C einem Zugversuch bis zum Bruch unterworfen worden war, sich vergrößerte. Dabei entwickelte sich gleichzeitig Wasserstoff, durch den die Probe nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur aufgeschäumt wurde. Die Zunahme der Vernetzungsdichte läßt sich durch die Bildung von trifunktionellen Netzstellen unter Freisetzung von Wasserstoff erklären. Diese Erscheinung ist an einer Reihe von amorphen und kristallinen Polymeren beobachtet worden, wobei das jeweilige Spektrum der beobachteten ESR-Signale in etwa dem nach einer Gammabestrahlung entspricht[31].

Mit Hilfe der Lichtstreuung wies Vavra[32] bei cis-1.4-Polyisopren nach, daß dies durch eine Behandlung in Luft bei 130°C abgebaut und gleichzeitig verzweigt wird.

Beim Abbau von Netzwerkketten tetrafunktioneller Netzwerke werden trifunktionelle Netzstellen erhalten.

Die technologisch bedeutsamen polysulfidischen Schwefelvulkanisate lassen sich als trifunktionelle Netzwerke auffassen.

Bereits 1941 hat Flory durch Kondensation von Äthylenglycol und einem trifunktionellen Monomeren, der Tricarballylsäure, trifunktionelle Netzwerke hergestellt und diese mit tetrafunktionellen mit Hilfe der Gel-Theorie verglichen[34]. Amylopektin enthält teilweise trifunktionelle Netzstellen[27]. Ferner können die technisch bedeutsamen, durch vernetzende Polymerisation bzw. Polykondensation ausgehärteten Polyester- oder Epoxid-Harze als trifunktionelle Netzwerke angesehen werden.

Die Bedingungen für die strahlenchemische Gel-Bildung bei einer trifunktionellen Vernetzung - auf Vorschlag von Charlesby als "endlinking" bezeichnet[1] - wurden bereits 1955 von diesem berechnet[35]. Auf einem anderen mathematischen Weg erhält Saito[36] das gleiche Ergebnis. Charlesby kommt jedoch zu dem Schluß, daß mit der Gel-Dosis-Bestimmung zwischen tetra- und trifunktioneller Vernetzung nicht unterschieden werden könne[1) 35].

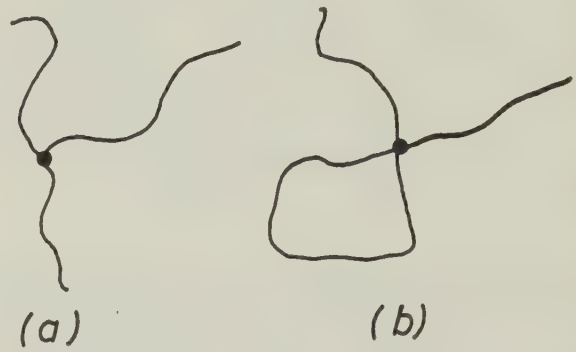
In wenigen strahlenchemischen Arbeiten wird die trifunktionelle Vernetzung als Alternative zur

tetrafunktionellen Vernetzung bei Einwirkung energiereicher Strahlen auf feste Polymere diskutiert[37-40]. Quantitative Aussagen fehlen jedoch; Mullins und Turner schließen durch Vergleich der Ergebnisse aus der Sol-Gel-Analyse und der strahlenchemischen Spannungsrelaxation, daß bei cis-1.4-Polyisopren die trifunktionelle Vernetzung ein bedeutender Prozeß sei[20]. Spiro und Winkler[41] errechneten, ausgehend von den theoretischen Arbeiten Saito's[36] [42], daß die Gel-Dosis von Proben gleichen Gewichtsmittelmolgewichts, aber unterschiedlicher Molgewichtsverteilung im Falle der trifunktionellen Vernetzung unterschiedlich sein muß; sie zeigten so, daß Polystyrol durch energiereiche Strahlen ausschließlich tetrafunktionell vernetzt wird.

Bei der Radiolyse niedermolekularer, linearer Kohlenwasserstoffe können verzweigte Produkte gaschromatografisch und massenspektrometrisch nachgewiesen werden[2] [43]. So entstehen aus Paraffinen C_nH_{2n+2} Produkte der Zusammensetzung $C_{n+r}H_{2n+2r+2}$ mit r Kohlenstoffatomen in der Seitenkette[1].

Bereits 1956 konnte A. Henglein bei in verdünnter Lösung ultraschallbestrahltem Polystyrol und Polymethylmethacrylat zeigen, daß diese Polymeren gleichzeitig abgebaut und verzweigt werden, wobei die Verzweigung über endständige Makroradikale verläuft[44].

Durch energiereiche Strahlen induzierte Verzweigung in verdünnter Lösung wiesen Ikada und Schnabel[45] bzw. Schnabel und Schamberg[46] bei Polyvinylpyrrolidon in Methanol bzw. Polyvinylazetat in Aceton mit Hilfe von Messungen der Lösungsviskosität in Verbindung mit der Lichtstreuung nach. In dieser Weise läßt sich jedoch die Verzweigung (a) von der intramolekularen Vernetzung unter Ausbildung von Kleinringstrukturen (b) nicht unterscheiden.



Aus der Gel-Dosis und Dosisabhängigkeit der Grenzviskosität wäßriger Lösungen von Polyvinylalkohol verschiedener Konzentration schließt Saito[47] [48], daß eines der durch den Bruch entstandenen zwei Kettenenden unter Verzweigung weiterreagiert.

2.1. Anwendungsbereich der verschiedenen Verfahren zur Bestimmung der Netzstellendichte und des Abbaus

Wird ein überwiegend vernetzendes Polymer in festem Zustand mit energiereichen Strahlen bestrahlt, erhöht sich infolge Verknüpfung einzelner Moleküle zunächst sein Molgewicht, bis sich bei der Gel-Dosis über die Mikrogel-Phase ein wägbarer unlöslicher Anteil (Gel-Anteil), der in einem Lösungsmittel zum Gelkörper aufquillt, ausbildet. Bei weiterer Bestrahlung wird im sog. Sol-Gel-Bereich der lösliche Anteil (Sol) bis auf einen vom Abbau-Vernetzungsverhältnis abhängigen Grenzwert vermindert. Die Fortsetzung der Bestrahlung bewirkt schließlich eine zunehmende Verengung des entstandenen dreidimensionalen Polymernetzwerkes, die mit einer Abnahme des Quellungsgrades verbunden ist. Der Sachverhalt ist in Abb. 2 veranschaulicht und in Abb. 3 für cis-1.4-Polyisopren schematisch dargestellt.

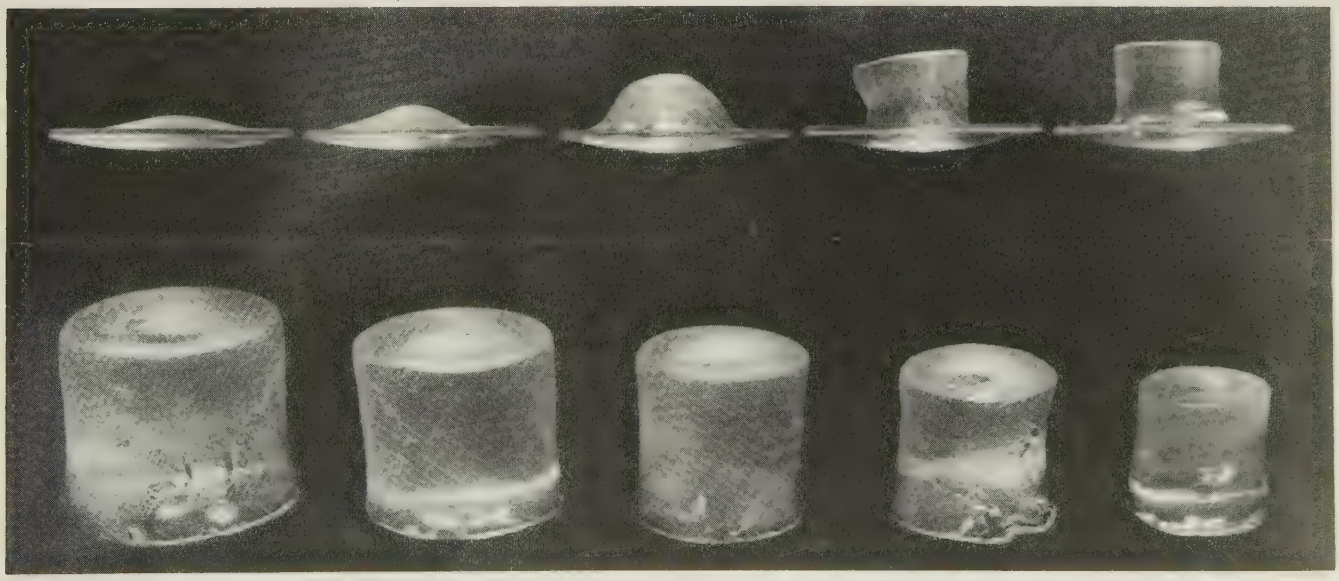
Abb. 2
Zylindrische Proben (Durchmesser und Höhe 1 cm) von cis-1.4-Polyisopren (Zahlenmittelmolgewicht etwa $2 \cdot 10^6$) bestrahlt bis zu einer Dosis [Mrad]
0; 0,2; 0,8; 1,1; 1,7;
3,3; 6; 12; 16; 27;
und daraufhin in Benzol 24 h gequollen bzw. z. T. gelöst (in natürlicher Größe; Proben der oberen Reihe auf Uhrgläsern angeordnet, die unbestrahlte Probe würde sich nach weiteren 24 Stunden völlig auflösen)

In der Abb. 3 ist die vom unlöslichen Anteil einer Probe der Masse 1 g aufgenommene Menge Lösungsmittel gegen die Dosis aufgetragen. Mit dieser Art Auftragung lassen sich die Dosisbereiche abgrenzen, innerhalb derer die einzelnen Verfahren zur Bestimmung der Netzstellen- und Netzwerkkettendichte sowie des Abbaus gut anwendbar sind.

Die Grenzen der Bereiche wurden aus eigenen Messungen und Literaturstudien unter Berücksichtigung der entsprechenden Theorien grob abgeschätzt.
In dieser Arbeit wurden

a) die Sol-Gel-Analyse
b) die Kraft-Dehnungsmessung
c) die strahlenschemische Spannungsrelaxation
d) die Dichte-Bestimmung

angewandt. Die theoretischen Grundlagen der Sol-Gel-Analyse sollen im Folgenden ausführlicher beschrieben werden.



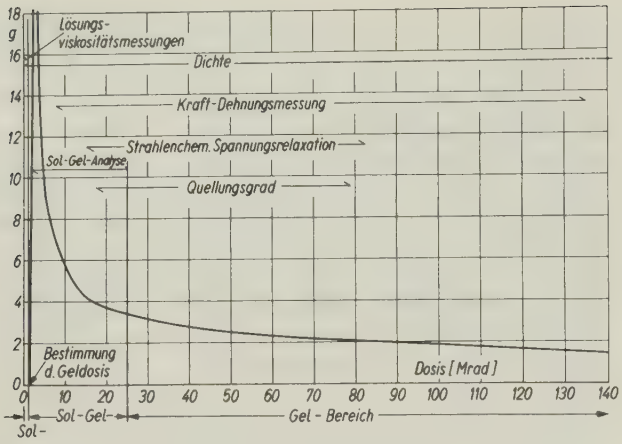


Abb. 3
Anwendungsbereiche der Verfahren zur Bestimmung der Netzstellen- und Netzwerkkettendichte sowie des Abbaus bei cis-1.4-Polyisopren; vom unlöslichen Anteil einer Probe von 1 g aufgenommene Menge Benzol in Abhängigkeit von der Dosis [Mrad]

2.2. Sol-Gel-Analyse

Der theoretische Ansatz zur Berechnung der Abhängigkeit des Sol-Gel-Verhältnisses von der Netzstellendichte, die Grundlage der Sol-Gel-Analyse, geht von einfacheren Überlegungen und Voraussetzungen aus als die der bisher bekannt gewordenen Verfahren zur Bestimmung der Netzstellendichte.

Die Voraussetzungen sind:

1. Die Primärmoleküle sind löslich
2. Die strahlenchemische Netzstellenbildung ist ein statistischer Prozeß.
3. Alle Monomereinheiten der Probe, die als Reaktionspartner aufgefaßt werden, besitzen die gleiche Reaktionswahrscheinlichkeit.
4. Die Zahl der Netzstellen ist klein gegenüber der Zahl der Monomereinheiten.

Unter Verwendung einfacher, mathematischer Beziehungen der Wahrscheinlichkeitsrechnung wird nun die Wahrscheinlichkeit einer Monomereinheit, einen Verknüpfungspunkt des Netzwerkes zu bilden, unter Berücksichtigung der Molgewichtsverteilung berechnet und so die Ausbeute an Netzstellen bestimmt. Derartige Berechnungen führten unabhängig voneinander A. Charlesby[1)49)50)] bzw. A. Charlesby u. S.H. Pinner[51)] sowie O. Saito[42)36)], jeweils auf verschiedenen Wegen zu gleichen Ergebnissen gelangend, durch. Für die trifunktionelle Vernetzung erhielt O. Saito erhebliche Unterschiede in den errechneten Netzstellenausbeuten, je nachdem, ob eine inter- oder intramolekulare Vernetzung angenommen wurde. Da die Theorie Saito's nicht näher betrachtet werden soll, ist die Frage nach der Bedeutung der inter- und intramolekularen Vernetzung im festen Zustand aufgeworfen.

2.2.1. Bedeutung der inter- und intramolekularen Vernetzung

Wird die Vernetzung als eine bimolekulare Reaktion zwischen zwei im Polymer homogenen verteilten Makroradikalen genügender Energie und geeigneter sterischer Anordnung aufgefaßt, ist die Wahrscheinlichkeit dafür, ob ein Makroradikal mit einem zweiten der gleichen (intramolekular) oder einer anderen (intermolekular) Polymermolekel zusammentrifft und kombiniert, von der Gestalt (Knäuelung) der Makromolekeln in festem Zustand bestimmt.

Nach P.J. Flory[27)] liegen amorphe Polymere im festen Zustand als "ungestörte" Knäuel vor; im vergleichbaren Zustand befinden sich Makromolekeln in verdünnter Lösung mit einem schlechten Lösungsmittel bei der Θ - Temperatur, so daß nun die Bestimmung der räumlichen Anordnung möglich wird.

T.G. Fox[52)53)] erhält für cis-1.4-Polyisopren aus Viskositätsdaten bei der Θ - Temperatur ein Ausdehnungsverhältnis

$$\sqrt{\frac{\overline{r_\Theta^2}}{M_n}} = 830 \cdot 10^{11} \text{ cm}$$

$\sqrt{\overline{r_\Theta^2}}$ = "mittlere Länge des statistischen Knäuels" nach Kuhn (s. [54] S. 235 ff)

M_n = Molgewicht (Zahlenmittel)

Daraus errechnet sich für den Bereich der in dieser Arbeit angewandten Molgewichte (M_n = 200 000) die "mittlere Länge des statistischen Knäuels" zu 370 Å und der Knäuelungsgrad zu

$$\frac{l_{max}}{\sqrt{\overline{r_\Theta^2}}} \approx 30$$

(l_{max} = maximale Länge des Moleküls, errechnet aus der Röntgenlänge 4,1 Å[13)] und dem Polymerisationsgrad 2 900), d.h. die Makromolekel des cis-1.4-Polyisoprens (M_n = 200 000) ist im Mittel auf den 30. Teil ihrer maximal möglichen Länge zusammengeknäuelt.

Wird die "mittlere Länge des statistischen Knäuels" zum effektiven Durchmesser d_K der das Knäuel umhüllenden Kugel, ist die mittlere Dichte innerhalb dieser Kugel (s. [55] S. 547):

$$\varrho = \frac{6 M_n}{\pi d_k^3 N_L}$$

(N_L = Loschmidt-Zahl)

(Eine genaue Berechnung ergibt, daß die Dichte im Schwerpunkt des Knäuels etwa doppelt so groß ist wie die mittlere Dichte und nach außen hin sehr abnimmt[56)]). Mit den obengenannten Werten wird für cis-1.4-Polyisopren ϱ = 0,012 g/cm^3 erhalten. Da die Dichte von cis-1.4-Polyisopren im festen Zustand etwa 1 g/cm^3 beträgt, läßt es sich als etwa 1 %ige Lösung jeder einzel-

nen Molekel in den anderen Molekeln auffassen. Somit ist eine intramolekulare Vernetzung praktisch ausgeschlossen; die entsprechenden Berechnungen zur Sol-Gel-Analyse von O. Saito und die Betrachtungen von L. C. Case und R. V. Wargin[57] entbehren daher der Realität.

Ähnliche Ergebnisse wurden bei anderen amorphen Polymeren erhalten; diese haben zumeist ein größeres Ausdehnungsverhältnis (sie sind "steifer" als cis-1.4-Polyisopren), so daß die Bedingungen für eine intramolekulare Vernetzung noch ungünstiger werden.

2.2.2. Bestimmung der Dichte tetrafunktioneller Netzstellen ohne permanenten Abbau

Nach A. Charlesby und S. H. Pinner[1)51] besteht zwischen dem Sol-Anteil s und der Netzstellendichte γ bei tetrafunktioneller, intramolekularer Vernetzung ohne gleichzeitigen Abbau und bei einer statistischen Molgewichtsverteilung die einfache Beziehung:

$$s + \sqrt{s} = \frac{1}{\gamma} \qquad (1)$$

γ = Anzahl der an einer tetrafunktionellen Netzstelle beteiligten Monomereinheiten pro Zahlenmittel-Molekül

Ist nun q_o die der Bestrahlungsdosis r [Mrad] proportionale Anzahl der an den Netzstellen beteiligten Monomereinheiten pro Dosiseinheit und pro Monomereinheit in der Probe, wird erhalten

$$q_o \cdot r \cdot P_{n,o} = \gamma \qquad (2)$$

$P_{n,o}$ = Zahlenmittel-Polymerisationsgrad des Primärmoleküls vor der Bestrahlung

und schließlich aus Gleichung (1) und (2)

$$s + \sqrt{s} = \frac{1}{q_o \cdot P_{n,o}} \cdot r^{-1} \qquad (3)$$

2.2.3. Bestimmung der Dichte tetrafunktioneller Netzstellen mit permanentem Abbau

Im allgemeinen wird die strahlenchemische Vernetzung von einem permanenten Abbau der Polymerketten begleitet, der zur Erniedrigung des Molgewichts führt, jedoch nicht zur Änderung der statistischen Molgewichtsverteilung, so daß Gl. (3) gültig bleibt. Da nun die Umsätze sehr gering sind, kann davon ausgegangen werden, daß die Vernetzungs- und Abbaureaktion sich gegenseitig nicht beeinflussen; es ist daher für die Rechnung erlaubt, zunächst den Abbau, der den Polymerisationsgrad von $P_{n,o}$ auf $P_{n,r}$ erniedrigt, zu berücksichtigen und dann mit Hilfe von Gl. (3) für $P_{n,o} = P_{n,r}$ die Netzstellendichte zu berechnen.

Ist n die Anzahl der Monomereinheiten in der Probe, so ist die Anzahl der Moleküle in der Probe vor der Bestrahlung $\frac{n}{P_{n,o}}$, nach der Bestrahlung bis zu einer Dosis r $\frac{n}{P_{n,r}}$; jeder Bruch ergibt ein Polymermolekül. Die Zahl der durch die Dosis r erfolgten permanenten Brüche ist demzufolge:

$$p_{o,p} \cdot r \cdot n = \frac{n}{P_{n,r}} - \frac{n}{P_{n,o}} \qquad (4)$$

$$\frac{1}{P_{n,r}} = \frac{1}{P_{n,o}} + p_{o,p} \cdot r \qquad (5)$$

$p_{o,p}$ = Anzahl der permanenten Brüche pro Monomereinheit und Dosiseinheit

In Gleichung (3) ist anstelle von $P_{n,o}$ der Ausdruck $P_{n,r}$ zu setzen und unter Berücksichtigung von Gleichung (5) wird schließlich die bekannte Beziehung von A. Charlesby und S. H. Pinner[51] erhalten:

$$s + \sqrt{s} = \frac{p_{o,p}}{q_o} + \frac{1}{q_o \cdot P_{n,o}} \cdot r^{-1} \qquad (6)$$

Die Auftragung von $s + \sqrt{s}$ gegen r^{-1} ergibt eine Gerade mit dem Ordinatenschnitt $\frac{p_{o,p}}{q_o}$, dem Abbau-Vernetzungsverhältnis, und mit $\frac{1}{q_o \cdot P_{n,o}}$ als Steigung; bei bekanntem Polymerisationsgrad vor der Bestrahlung, $P_{n,o}$, wird q_o, sowie mit q_o aus $\frac{p_{o,p}}{q_o}$ $p_{o,p}$ erhalten; bei bekanntem q_o wird die Bestimmung des Molgewichtes möglich.

Die auf 100 eV absorbierter Strahlenenergie bezogenen Ausbeuten, die G-Werte, werden durch Umrechnung der Dosiseinheit Megarad in 100 eV/g und nach Bezug der Anzahl Netzstellen monomereinheiten bzw. Abbauvorgängen auf 1 g zu:

$$G_u = 0{,}96 \cdot 10^6 \, q_o \cdot w^{-1} \qquad (7)$$

$$G_p = 0{,}96 \cdot 10^6 \, p_{o,p} \cdot w^{-1} \qquad (8)$$

G_u und G_p = G-Wert der an den Netzstellen beteiligten Monomereinheiten bzw. der permanenten Abbauvorgänge

w = Molgewicht der Monomereinheit

Bei beliebiger Molgewichtsverteilung eines tetrafunktionell vernetzenden Polymers und gleichzeitigem Abbau gelingt mit M. Inokuti die Auswertung[58]. Die vorher erwähnte Art der Auftragung ergibt bei einer gegenüber der statistischen einheitlicheren Molgewichtsverteilung einen bezüglich der Abszisse konvexen, bei einer breiteren Molgewichtsverteilung einen konkaven Kurvenverlauf.

Mit Hilfe von Gleichung (6) läßt sich zwischen einem überwiegend tetrafunktionell vernetzenden

(Vernetzer-Typ) und überwiegend permanent abbauenden Polymeren (Abbau-Typ) durch folgende Ungleichungen unterscheiden:

$$\text{Vernetzer-Typ: } \frac{p_{o,p}}{q_o} < 2$$

$$\text{Abbau-Typ: } \frac{p_{o,p}}{q_o} > 2$$

2.2.4. Bestimmung der Dichte trifunktioneller Netzstellen ohne permanenten Abbau

Trifunktionelle Netzstellen entstehen dadurch, daß die Polymerketten "temporär" gespalten werden und die entstandenen Kettenenden mit mittelständigen Kettenatomen anderer Polymermoleküle reagieren.

Bei vollständigem Umsatz der Kettenenden und einer statistischen Molgewichtsverteilung berechnet A. Charlesby[35]

$$\sqrt{s} = \frac{1}{3}\,\varphi^{-1} \qquad (9)$$

φ = Anzahl der temporären Spaltungen pro Zahlenmittel-Primärmolekül

Eine entsprechende Beziehung für eine beliebige Molgewichtsverteilung ist uns nicht bekannt.

In Analogie zu Gleichung (2) ist

$$\varphi = p_{o,t} \cdot r \cdot P_{n,o} \qquad (9a)$$

$p_{o,t}$ = Anzahl der temporären Brüche pro Monomereinheit und pro Dosiseinheit

Die analog der Gleichung (3) aus Gleichung (9) und (9a) sich ergebende Beziehung für die trifunktionelle Vernetzung bei vollständigem Umsatz der entstehenden Kettenenden ist dann

$$\sqrt{s} = \frac{1}{3 \cdot p_{o,t} \cdot P_{n,o}} \cdot r^{-1} \qquad (10)$$

Da ein temporärer Bruch 2 trifunktionelle Netzstellen ergibt, ist die Anzahl trifunktioneller Netzstellen pro Momereinheit und Dosiseinheit

$$(q_o)_3 = 2 \cdot p_{o,t} \qquad (11)$$

2.2.5. Bestimmung der Dichte trifunktioneller Netzstellen mit permanentem Abbau

Reagieren nur ein Bruchteil α der Kettenenden weiter, liegt der Fall trifunktioneller Vernetzung mit gleichzeitigem, permanentem Abbau vor. Die Rechnung wird in analoger Weise wie in Abschn. 2.2.3. durchgeführt: Anstelle von $P_{n,o}$ wird in Gl. (10) $P_{n,r}$ gesetzt und mit Gleichung (5) erhält man die der Gleichung (6) analoge Beziehung für die trifunktionelle Vernetzung:

$$\sqrt{s} = \frac{p_{o,p}}{3\,p_{o,t}} + \frac{1}{3\,p_{o,t} \cdot P_{n,o}} \cdot r^{-1} \qquad (12)$$

Ist $p_{o,g}$ die Summe der Anzahl der temporären und permanenten Brüche (Gesamtabbau) pro Monomereinheit und pro Dosiseinheit, $(p_{o,t} + p_{o,p})$, wird mit

$$p_{o,t} = \alpha \cdot p_{o,g} \qquad (13)$$

$$p_{o,p} = (1 - \alpha) \cdot p_{o,g} \qquad (14)$$

aus Gleichung (12):

$$\sqrt{s} = \frac{1 - \alpha}{3\alpha} + \frac{1}{3\,p_{o,t} \cdot P_{n,o}} \cdot r^{-1} \qquad (15)$$

Hier ergibt die Auftragung von $\sqrt{s}$ gegen r^{-1} eine Gerade mit dem Ordinatenabschnitt $\frac{1 - \alpha}{3\alpha}$ und der Steigung $\frac{1}{3\,p_{o,t} \cdot P_{n,o}}$; bei bekanntem $P_{n,o}$ läßt sich daraus die 100 eV-Ausbeute an temporären Brüchen G_t berechnen; mit den Gleichungen (13) und (14) und des aus dem Ordinatenabschnitt bestimmten α wird die Ausbeute an permanenten Brüchen G_p sowie der gesamten Brüche G_g erhalten. Da 1 temporärer Bruch 2 trifunktionelle Netzstellen erzeugt, ist die 100 eV-Ausbeute an trifunktionellen Netzstellen

$$G^i_{z3} = 2\,G_t \qquad (16)$$

Durch Division von Gleichung (13) durch Gleichung (12) wird unter Berücksichtigung von Gleichung (11) das Abbau-Vernetzungsverhältnis:

$$\frac{p_{o,p}}{(q_o)_3} = 1{,}5 \cdot \frac{1 - \alpha}{3\alpha} \qquad (17)$$

, d.h., wie bei Gleichung (6) ist ebenso hier der Ordinatenabschnitt ein Maß für das Abbau-Vernetzungsverhältnis.

Der G-Wert ist entsprechend Gl. (7)

$$G_x = 0{,}96 \cdot 10^6 \cdot p_{o,x} \cdot w^{-1} \qquad (18)$$

x = g; t; p; (g = gesamt; t = temporär; p = permanent)

und

$$G^i_{z3} = 2 \cdot 0{,}96 \cdot 10^6\, p_{o,t} \cdot w^{-1} \qquad (19)$$

Mit $\alpha = 1$ (vollständige trifunktionelle Vernetzung), $p_{o,t} = 1{,}04 \cdot 10^6 \cdot w \cdot G_t$ und $P_{n,o} \cdot w = M_{n,o}$ (Zahlenmittel-Molgewicht der Primärmoleküle) wird aus Gleichung (15) die Gleichung 11.13 von Charlesby [1]

$$s = (3.12 \cdot 10^{-6}\, M_{n,o} \cdot G_t \cdot r)^{-2} \qquad (20)$$

Im Falle der trifunktionellen Vernetzung wird ein überwiegend vernetzendes von einem überwiegend abbauenden Polymer mit der Bedingung $\frac{1-\alpha}{3\alpha} \lessgtr 1$ durch folgende Ungleichungen voneinander unterschieden:

Für

$$\alpha \begin{cases} < 0{,}25 \text{ (Abbau-Typ)} \\ > 0{,}25 \text{ (Vernetzer-Typ)}, \end{cases}$$

d.h., mehr als 25 % aller Brüche müssen temporär sein, damit ein Netzwerk entstehen kann.

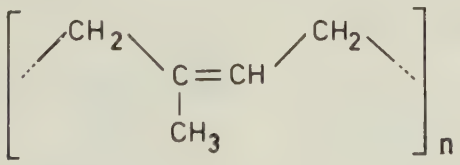
3. Experimentelles

3.1. Das Ausgangsprodukt

Für die Versuche wurde synthetisches cis-1.4-Polyisopren (Handelsname: Cariflex IR 305[1]) mit folgenden, vom Hersteller angegebenen Eigenschaften verwendet:

cis-1.4-Gehalt	> 95 %
Grenzviskosität $[\eta]$	8.0 dl/g
Molgewicht, mit Ultrazentrifuge bestimmt	$2.5 \cdot 10^6$
Dichte	0.91 g/ml

Strukturformel:



cis-1.4-Polyisopren gehört zu den Polymeren des Vernetzer-Typs, ist bei Raumtemperatur ein amorphes Homopolymer und wird seit etwa 10 Jahren durch stereospezifische Polymerisation großtechnisch hergestellt.

Das Rohprodukt wurde auf einem Mischwalzwerk mit wassergekühlten Walzen 20 Minuten behandelt und dadurch mechanisch auf ein Zahlenmittel-Molgewicht von etwa 300 000 abgebaut, um eine für die einfache Anwendung der Sol-Gel-Analyse notwendige statistische Molgewichtsverteilung zu erhalten. Darauf wurde es viermal aus etwa 0,5 %iger Lösung in Benzol mit Methanol umgefällt, bis sein IR-Spektrum keine Veränderungen mehr zeigte.

Das Molgewicht wurde durch Messung der Grenzviskosität $[\eta]$ in verdünnter Lösung (Konzentrationsbereich 0.1 - 0.6 g/100 ml) mit dem Verdünnungsviskosimeter nach V. Desreux und J. Bischoff[59] unter Verwendung der Mark-Houwink-Beziehung

$$[\eta] = k \cdot \overline{M}^a \qquad (21)$$

bestimmt. ($\overline{M}$ = mittleres Molgewicht, abhängig vom angewandten Direktverfahren, mit dem die Konstanten a und k bestimmt worden sind). G.M. Bristow[60] erhielt in Toluol bei 25°C a = 1.026 und $k = 9.0 \cdot 10^{-6}$ bei Anwendung des osmometrischen Methode auf das in gleicher Weise vorbehandelte Rohprodukt, so daß $\overline{M} \approx M_n$ (Zahlenmittelmolgewicht) gesetzt werden kann.

An einem Beispiel ist die Bestimmung der Grenzviskosität $[\eta]$, die jeweils unmittelbar vor einem Versuch ermittelt wurde, in Tabelle 1 und Abb. 4 gezeigt.

[1] Der Firma Shell wird für die Überlassung des Versuchsmaterials gedankt

Tabelle 1
Viskosimetrische Bestimmung des Molgewichts von cis-1.4-Polyisopren; Toluol, 25°C

C Konzentrat. [g/100 ml]	Durchlaufzeit t [s]	$t/t_o = \eta_{rel}$ [1)]	$\ln \eta_{rel}/c$
0	t_o = 157,35		
0.64	450,60 450,44 449,84 Mittel 450,29	2,862	1,66
0,32	280,34 280,52 280,34 280,06 279,96 280,06 Mittel 280,21	1,781	1,82
0.16	212,68 212,60 212,40 212,38 212,20 Mittel 212,45	1,350	1,90

[1)] relative Viskosität

Durch Auftragung entsprechend Abb. 4 wird durch Extrapolation $c \longrightarrow 0$ die Grenzviskosität $[\eta]$ erhalten und daraus schließlich mit den o.a. Konstanten a und k das Zahlenmittel - Molgewicht der Primärmoleküle $M_{n,o}$ = 161 000. Die Molgewichte sind jeweils bei den Einzelversuchen angegeben.

Das gereinigte Rohprodukt wurde im Vakuum einer Ölpumpe durch Gefriertrocknung bei etwa -10°C vom Lösungsmittel befreit und bei dieser Temperatur unter Stickstoff aufbewahrt. Während das cis-1.4-Polyisopren in Lösung bei Raumtemperatur unter dem Einfluß des Tageslichtes abgebaut wurde, ändert sich unter den angegebenen Lagerbedingungen seine Grenzviskosität innerhalb 2 Jahren praktisch nicht.

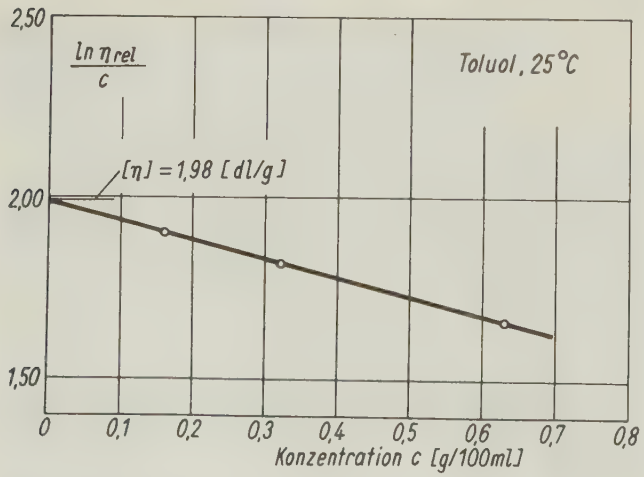


Abb. 4
Ermittlung der Grenzviskosität [η]

3.2. Bestrahlungen

Die Bestrahlungen wurden mit einer in der Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin, installierten Bestrahlungsanlage der Budd-Company (USA) ausgeführt. Zu Beginn der Untersuchungen hatte die Anlage eine Gesamtaktivität von etwa 3000 Curie; später wurde diese auf 10.000 Curie erhöht. Die Mehrzahl der Bestrahlungen wurde bei der maximal möglichen, absorbierten Dosisleistung von etwa 1 - 2 Mrad/h vorgenommen.

Die Strahlenquelle besteht aus acht senkrecht angeordneten Hohlstäben aus V2A-Stahl, deren Abstände zur Mittelachse verstellbar sind (s. Abb. 5); die Stäbe wurden in der Weise mit Co-60 gefüllt, daß bei geringstem Abstand der Stäbe in einem Bereich von 10 cm Länge und 4 cm Durchmesser die Dosisleistung radial höchstens um $\pm$ 5%, vertikal höchstens $\pm$ 2% schwankt. Der Abstand der Stäbe von der Mittelachse der Strahlenquelle bestimmt die mittlere Dosisleistung, die etwa im Verhältnis 1 : 10 veränderbar ist.

In Abb. 6 ist eine Seitenansicht der gesamten Bestrahlungsanlage im Schnitt gezeigt. Sie besteht aus einem Abschirmgehäuse aus 27 cm dicken Bleiwänden, die in V2A-Stahl eingefaßt sind. Der Weg für die Strahlenquelle (A) wird vom Schieber (B) nur dann freigegeben, wenn der Schlittenwagen (C) mit dem Probengefäß (D) (siehe dazu Abb. 7) in dem Bestrahlungsraum (E) eingefahren worden ist. Spiralförmige Öffnungen im Schlittenwagen erlauben das Verlegen von elektrischen Kabeln und Schläuchen u.a. zum Bestrahlungsgefäß.

Die Dosisleistung wurde im Bestrahlungsgefäß für jede Position jeweils im Abstand von 1 cm mit einer Fingerhut-Ionisationskammer, die mittels Cer-Dosimetrie ($G(Ce^{+++})$ = 2,45 bei 30°C) kalibriert worden war, auf $\pm$ 3% genau ausgemessen. Nach einer Bestrahlungszeit von 1/2 Stunde stellte sich bei einer Gesamtaktivität von 3000 Curie im Bestrahlungsgefäß eine konstante Temperatur von etwa 40°C ein; bei einer Gesamtaktivität von 10.000 Curie kam es während der Bestrahlung zu einer Temperaturerhöhung bis auf 80°C, so daß es notwendig wurde, das Bestrahlungsgefäß zu thermostatisieren.

Die absorbierte Dosis r wurde mit folgender Gleichung berechnet:

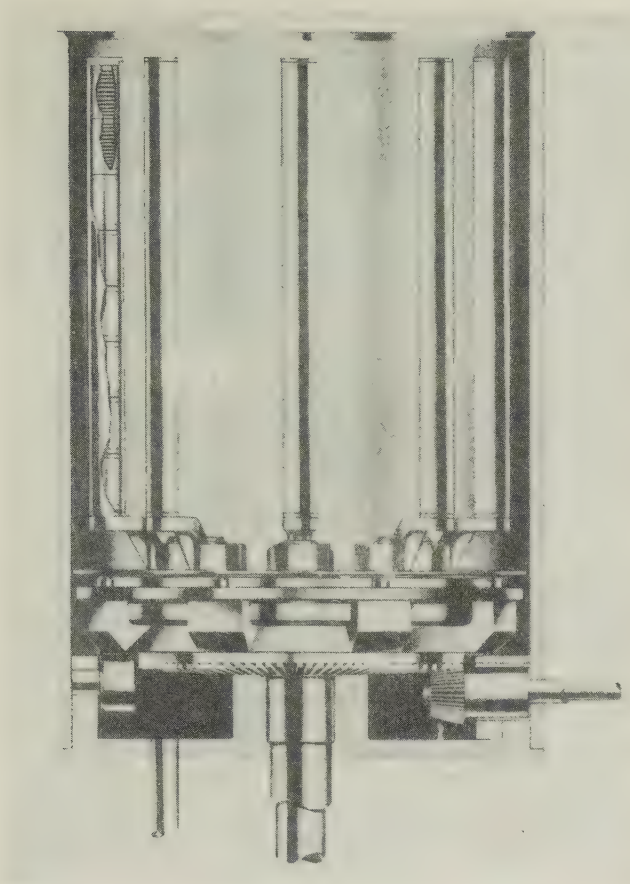
$$r = DL_{100} \cdot f_p \cdot f_{ab} \cdot f_r \cdot t \text{ (Mrad)} \qquad (22)$$

DL_{100} = Dosisleistung [Mr/h] in der Bezugsposition

t = Bestrahlungszeit [h]

f_p = Positionsfaktor, Dosisleistung der betreffenden Positionen angegeben als Bruchteil von DL_{100}

f_{ab} = Absorptionsfaktor, berücksichtigt die Absorption der Strahlen in den Wänden des Probengefäßes; die zumeist verwen-



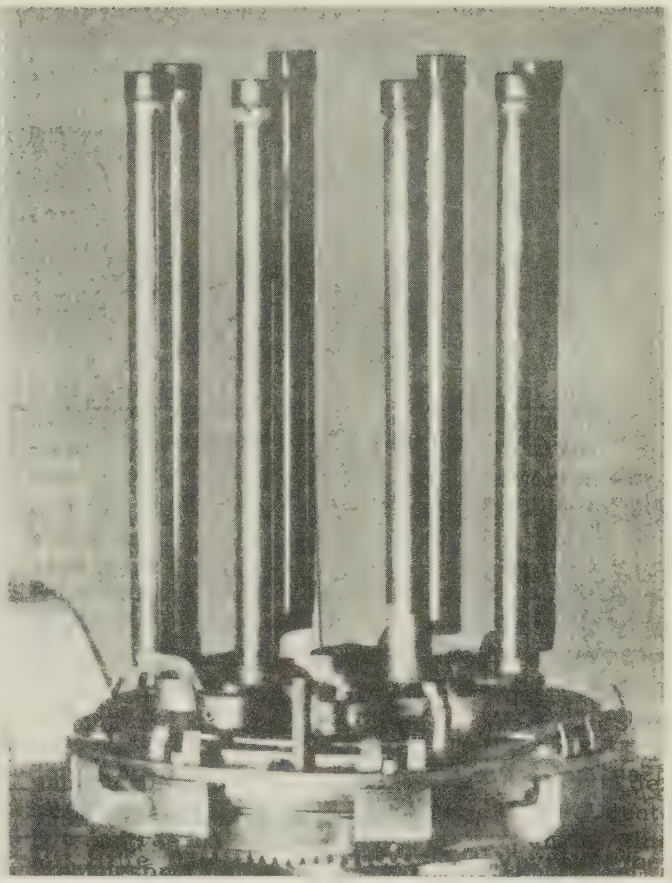


Abb. 5
Co-60-Gammastrahlenquelle

deten Glasampullen absorbieren in der Weise, daß die Dosisleistung um etwa 3 % geringer wird, d.h. $f_{ab} = 0,97$

f_r = Umrechnungsfaktor von [Mr] in Mrad; bei Co-60-Gammastrahlen ist die durch 1 r in 1 g Material hervorgerufene Energieabsorption (s. Formel (9) von [61]):

$$E_{r,g} = 5,47 \cdot 10^{13} \frac{D_M}{D_L} \text{ [eV]} \qquad (23)$$

$5,47 \cdot 10^{13}$ = in 1 g Luft absorbierte Energie [eV] für 1 r (mit 34 eV/Ionenpaar in Luft)

D_M u. D_L = Zahl der Elektronen pro g Materie bzw. pro 1 g Luft ($D_L = 3,01 \cdot 10^{23}$)

Für cis-1,4-Polyisopren ($D_M = 3,37 \cdot 10^{23}$) wird $E_{r,g} = 6,12 \cdot 10^{13}$ eV = 0,98 rad, d.h., 1 Mr = 0,98 Mrad und $f_r = 0,98$.

Die Bestrahlungen wurden - falls nicht anders vermerkt - unter einem Vakuum von < 0,01 mm Hg durchgeführt; dazu wurden die Proben entweder vorher über Nacht unter diesem Druck entgast und dann in Weichglasampullen abgeschmolzen oder dieser Druck wurde während der gesamten Bestrahlung aufrechterhalten. Falls die Proben

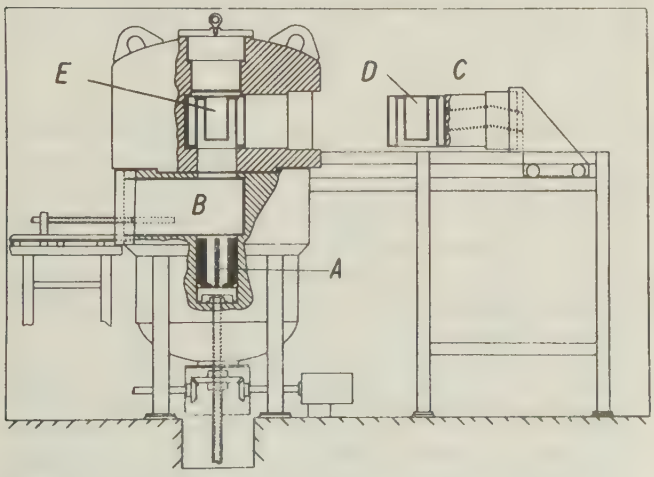


Abb. 6
Seitenansicht der Bestrahlungsanlage (im Schnitt)

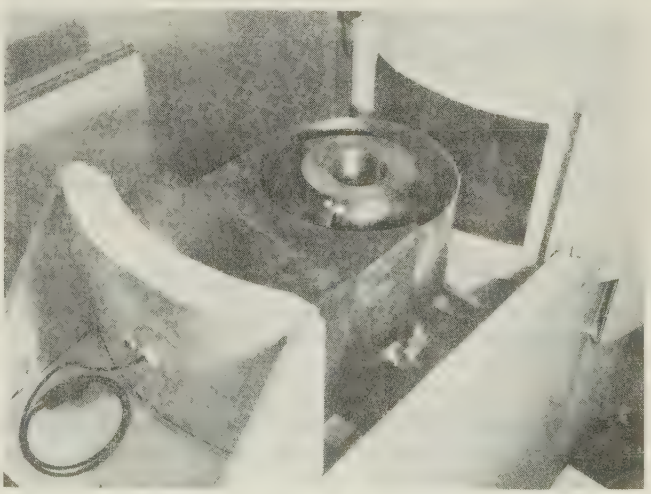


Abb. 7
Probengefäß mit Schlittenwagen

nicht unmittelbar vermessen werden konnten, wurden sie unter dem angegebenen Druck in Glasampullen eingeschmolzen und im Kühlschrank bei -10°C aufbewahrt.

3.3. Bestimmung des Sol-Anteils

Die bestrahlten, auf 0,02 mg genau ausgewogenen cis-1.4-Polyisopren-Proben eines Gewichtes von jeweils etwa 90 - 130 mg wurden in etwa 30 ml Benzol in breiten Reagenzgläsern mit Einschnürung gelagert (s. Abb. 8); so war gewährleistet, daß der Sol-Anteil nach allen Seiten frei diffundieren konnte und das Konzentrationsgefälle groß blieb.

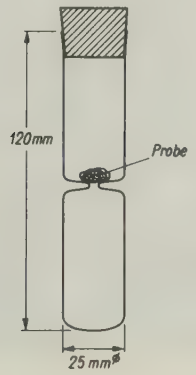


Abb. 8
Gefäß zur Bestimmung des Solanteils

Nach der Lagerung wurde die Lösung in ein 100 ml-Becherglas abdekantiert; der verbleibende Rest wurde mit einem grobmaschigen Sieb vom Gel-Anteil abgetrennt, das Benzol mit einer Infrarot-Lampe bis zur Gewichtskonstanz abgedampft und der Rückstand als Sol-Anteil ausgewogen. Zur Kontrolle wurde ebenso der Gel-Anteil bestimmt.

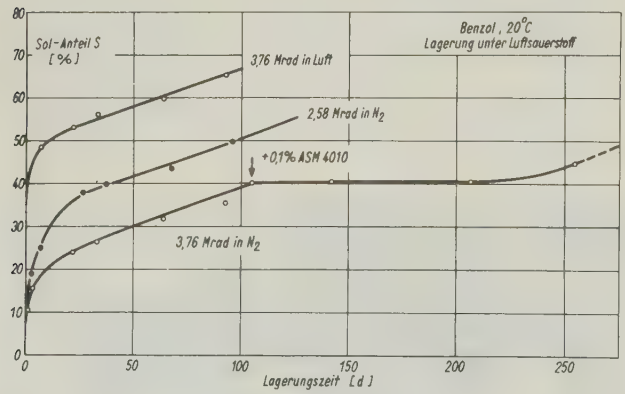


Abb. 9
Abhängigkeit des Sol-Anteils von der Lagerzeit in Benzol; Lagerung in Gegenwart von Luftsauerstoff bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß

Ohne besondere Vorkehrungen wird die in Abb. 9 (Werte siehe Tab. 2) wiedergegebene Abhängigkeit des Sol-Anteils von der Lagerzeit in Benzol erhalten: Innerhalb der ersten 20 Tage wird der Hauptanteil des Sols relativ rasch herausgelöst, danach nimmt dieser weniger rasch - etwa linear mit der Zeit - zu. Da die Zunahme durch den Zusatz geringer Mengen eines Alterungsschutzmittels für etwa 100 Tage gestoppt werden kann, ist diese dem oxidativen Abbau des Netzwerkes zuzuschreiben.

Der Einfluß des Luftsauerstoffes während der Bestrahlung gibt sich durch eine deutliche Erhöhung des Sol-Anteils infolge des permanenten Abbaus zu erkennen.

Tabelle 2
Abhängigkeit des Sol-Anteils von der Lagerzeit in Benzol, Lagerung bei Raumtemperatur in Gegenwart von Luftsauerstoff und unter Lichtausschluß

Dosisleistung: 0,94 Mrad/h				
Proben-Nr.	Dosis [Mrad]	Bestrahlung in	Lagerungszeit [d]	Sol-Anteil [%]
19	3,76	Luft	7 22 33 64 93	48,5 53,4 56,3 59,6 65,6
12	2,58	Stickstoff	3 7 26 37 68 96	19,0 25,8 38,0 39,7 43,4 50,0
15	3,76	Stickstoff	1 3 22 33 64 93	10,6 15,5 23,8 26,4 31,8 35,3
		+ 0,1 % ASM 4010	105 142 206 255	40,4 40,4 39,3 44,9

Zur Vermeidung des Abbaus wurde daher das Benzol über Stickstoff in eine Abfüllvorrichtung destilliert und mit 0,1% N-Phenyl-N'-cyclohexyl-p-Phenylendiamin (Alterungsschutzmittel 4010 der Firma Bayer) versetzt. Die Gefäße mit Probe (s. Abb. 8) wurden über die Abfüllvorrichtung rasch und vollständig mit der Lösung gefüllt und so mit einem Stopfen fest verschlossen, daß die Bildung eines Luftraumes über der Lösung vermieden wurde. Zur Beschleunigung des Herauslösens des Sols wurde die Temperatur auf 50°C erhöht. Die erhaltene Abhängigkeit des Sol-Anteils von der Lagerzeit gibt Abb. 11 wieder.

Die Abb. 10 zeigt, daß bis zu einem maximalen Sol-Anteil von 30% der Löseprozeß nach etwa 30 Tagen nahezu beendet ist; diese Zeit wurde daher bei allen Bestimmungen des Sol-Anteils festgelegt und darauf geachtet, daß der maximale Sol-Anteil nicht wesentlich über 30% lag. Bei einem von der Dosis und dem Primär-Molgewicht abhängigen maximalen Sol-Anteil > 30% sind erheblich längere Lagerzeiten notwendig; dies ist nicht nur deshalb der Fall, weil eine größere Menge aus der Probe zu transportieren ist, sondern weil der Sol-Anteil größere Mengen an Polymermolekülen höheren Molgewichts enthält, deren Lösungsgeschwindigkeit nach F. Assmussen und K. Überreiter erheblich kleiner sein kann[62].

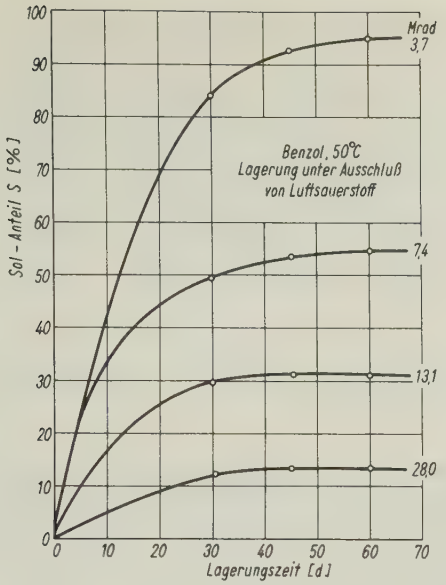


Abb. 10
Abhängigkeit des Sol-Anteils von der Lagerzeit in unter N_2 destilliertem, mit einem Zusatz von 0,1 % N-Phenyl-N'-cyclohexyl-p-Phenylendiamin versehenem Benzol bei 50°C und Bestrahlung bei einem Druck von < 0,01 mm Hg;
Parameter: Dosis [Mrad], Molgewicht und Dosisleistung konstant (Werte s. Tabelle 3)

Tabelle 3
Abhängigkeit des Sol-Anteils von der Lagerzeit in Benzol; Lagerung bei 50°C unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Licht; Benzol mit 0,1 % N-Phenyl-N'-cyclohexyl-p-Phenylendiamin versetzt

Proben-Nr.	Dosis [Mrad]	Lagerungszeit [d]	Sol-Anteil [%]
147	3,7	30	83,9
		45	92,7
		60	94,9
150	7,4	30	49,5
		46	53,4
		60	54,1
148	13,1	30	29,8
		46	31,1
		60	30,8
140	28,0	31	12,2
		45	13,1
		60	13,1

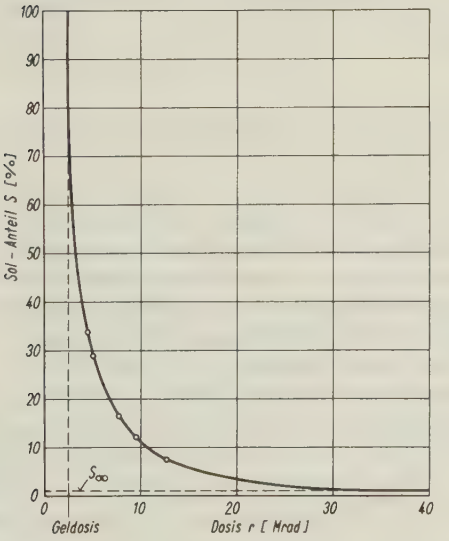


Abb. 11
Abhängigkeit des Sol-Anteils von der Dosis
($M_{n,o}$ = 171 000; Werte aus Versuch 3 der Sol-Gel-Analyse, s. Abschnitt 4; s_∞ = Grenzlöslichkeit)

Hinzu kommt, daß oberhalb dieses Wertes (siehe Abb. 11) größere Schwankungen aus dem Grunde zu erwarten sind, weil in dem Bereich der Sol-Anteil sehr von der Dosis abhängt.

Unter den gewählten Bedingungen bildete das unbestrahlte cis-1.4-Polyisopren keinen Gel-Anteil; es wurde also thermisch nicht vernetzt.

3.4. Statische Kraft-Dehnungsmessung

3.4.1. Herstellung der Proben

Eine der zu erzielenden Dicke entsprechende Menge der etwa 7%igen Lösung von cis-1.4-Polyisopren in Benzol wurde in eine der Größe des Bestrahlungsgefäßes angepaßten Form aus V2A-Stahl gegossen. Die symmetrische Form (s. Abb. 12) hat eine geschliffene Grundfläche, die auf 0,01 mm genau mit der Auflagefläche planparallel ist, abgeschrägte Seitenwände und abnehmbare Stirnwände, die das Entfernen der Proben erleichtern.

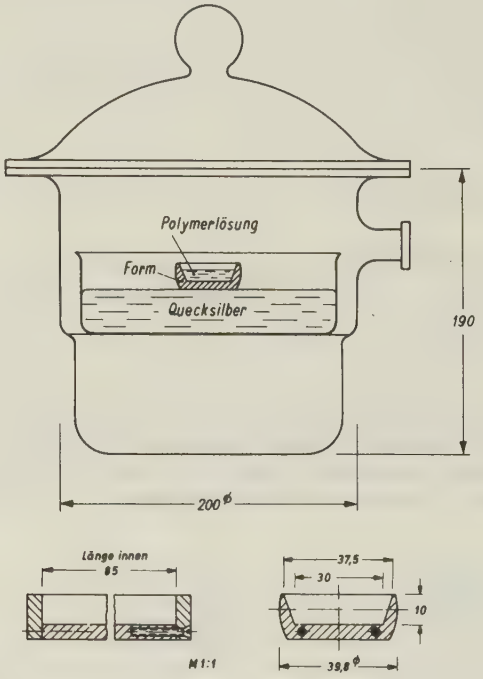


Abb. 12
Anordnung zur Herstellung von Proben gleichmäßiger Dicke

Die Form mit der Lösung wurde in eine mit Quecksilber gefüllte Glasschale, die in einem 8 l-Exsikkator mit Seitentubus sich befand, so hineingesetzt, daß sie frei schwimmt[63].

Bei geöffnetem Tubus wurde dann das Lösungsmittel sehr langsam über Nacht abgedunstet, seine Reste mit Hilfe einer Vakuumpumpe (Druck < 0,01 mm Hg) entfernt und unter ständiger Aufrechterhaltung dieses Druckes bestrahlt. Auf diese Weise ließen sich klarsichtige Folien einer Dicke von 0,2 mm bis 1,5 mm herstellen, deren mittlerer Teil in der Dicke nur etwa um 0,03 mm schwankte. Bei Dicken >1 mm war es notwendig, die Lösung nochmals aufzugießen. Aus dem mitt-

leren Teil der Folie wurden 5 Streifenproben der Abmessungen 60 x 3 x Dicke (Maße in mm) mit einem Stanzmesser herausgearbeitet. Als Meßmarken wurden kleinste Tropfen der Lösung im Abstand von etwa 15 mm auf die Streifenproben aufgebracht. Die Dicke und Breite zwischen den Meßmarken wurde an jeweils fünf über die Meßlänge gleichmäßig verteilten Stellen jeweils von allen Kanten aus mit einem Meßmikroskop auf 0,005 mm genau ausgemessen und so der mittlere Querschnitt bestimmt. Die Meßlänge l_0 wurde ebenso mit dem Meßmikroskop ermittelt, wobei je ein Bezugspunkt an den beiden Meßmarken festgelegt wurde.

Der Sol-Anteil (afunktionelle Netzstellen) der Proben war in den meisten Fällen < 1 %, so daß eine Extraktion nur bei bis zu einer Dosis von 10 Mrad bestrahlten Proben notwendig war.

Zur Herstellung der Peroxid-Vulkanisate wurde der Lösung des cis-1.4-Polyisoprens vor dem Eindunsten 5 Gew.-% Dicumylperoxid techn. (DCP; Peroxidgehalt > 95 %) bezogen auf das Polymer in Lösung zugegeben und die Folie in der Form unter einem Druck von < 1 mm Hg in einer Heizpresse bei 150°C 40 Minuten lang behandelt. Danach wurde die Folie über Nacht mit Benzol extrahiert.

3.4.2. Messung der Zugdehnung bei konstanter Kraft

Im Abstand von jeweils 10 mm von den beiden Meßmarken wurde eine Streifenprobe unter einer Verpressung von etwa 30 % in Klemmen eingespannt und an einem Stativ angebracht. Jeweils 15 Minuten nach Auflegen des Gewichtes wurde der Abstand der Bezugspunkte an den Meßmarken mit einem Vertikal-Meßmikroskop auf 0,01 mm genau bei Raumtemperatur (20 ± 2°C) ausgemessen. Die gesamte Meßanordnung zeigt Abb. 13.

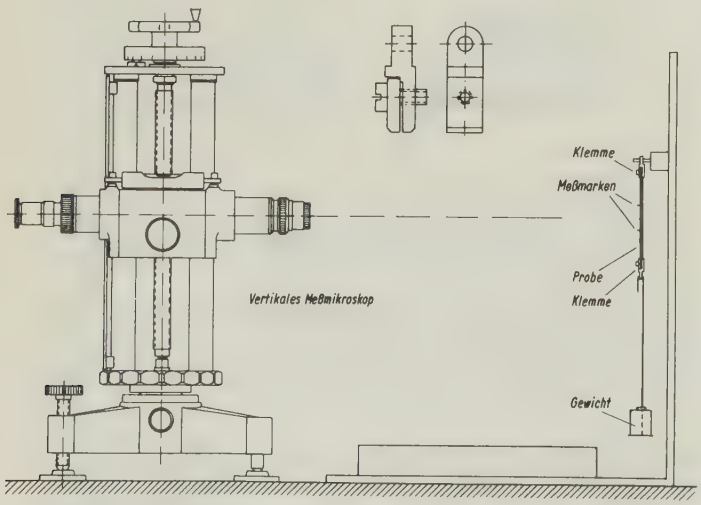


Abb. 13
Anordnung zur statischen Messung der Zugdehnung bei konstanter Kraft

Die Messung mit zu- wie mit abnehmender Kraft lieferte praktisch gleiche Ergebnisse; dies zeigt, das das mechanische Gleichgewicht an jedem Meßpunkt erreicht war.

3.5. Strahlenchemische Spannungsrelaxation

Unter der strahlenchemischen Spannungsrelaxation [+)] ist der infolge von strahleninduzierten Netzwerkkettenbrüchen auftretende Spannungsabfall einer konstant gedehnten Probe bei konstanter Temperatur zu verstehen. Wie in Abschn. 5 gezeigt wird, ist sie ein Maß für den Gesamtabbau; bei ihrer Messung sind hohe Anforderungen an die Genauigkeit zu stellen, da hier die zur Berechnung der Gesamtabbau-Ausbeute angewandten Gleichungen nur bis zu relativ geringen Umsätzen an Netzwerkkettenbrüchen anwendbar bleiben.

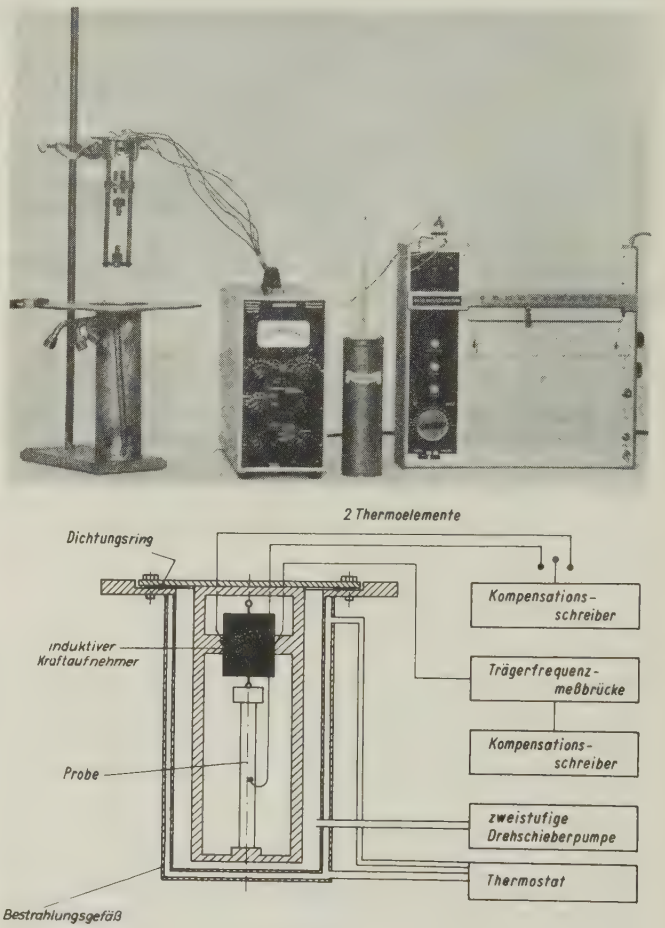


Abb. 14
Apparatur zur Messung der strahlenchemischen Spannungsrelaxation

Ein Schema und eine Fotografie der Apparatur zur Messung des Abfalls der Kraft (oder bei bekanntem Querschnitt: der Spannung) zeigt Abb. 14. Die Apparatur besteht aus einem Gestell mit einer wegarmen, induktiven Kraftmeßanordnung, in das die bereits strahlenvernetzte Streifenprobe unter einer konstanten Dehnung mit Klemmen (s. Abb. 13) eingespannt werden kann. Dehnungen bis zu 200 % sind bei einer Einspannlänge von 50 mm möglich. Das Gestell ist am Deckel des thermostatisierbaren und evakuierbaren Bestrahlungsge-

[+)] Herrn Dipl.-Phys. H. Kowalewski, Labor 6.32, sei für experimentelle Hilfe herzlich gedankt.

fäßes befestigt. So wird gewährleistet, daß die Probe immer die gleiche Position im Bestrahlungsgefäß erhält. Während der Bestrahlung wurde im Bestrahlungsgefäß mit einer Drehschieberpumpe ein Unterdruck von < 0,01 mm Hg dauernd aufrechterhalten, das Bestrahlungsgefäß auf 20 ± 0,1°C thermostatisiert und kontinuierlich die Kraft sowie die Temperatur am Gehäuse des Kraftaufnehmers und unmittelbar an der Probe registriert.

Die Funktionsweise des Kraftgebers[+)] ist aus Abb. 15 zu entnehmen: ein zwischen zwei Stahlfedern aufgehängter Eisenkern wird durch vertikal angreifende Kräfte aus seiner Null-Lage heraus bewegt; dies führt zur Änderung der Induktivität, die mit einer 5 kHz-Trägerfrequenz-Meßbrücke nach dem Kompensationsprinzip sehr genau gemessen wird. Der Kraftgeber wurde unter Bestrahlung von 50 p bis 130 p kalibriert und die Temperaturabhängigkeit seiner Empfindlichkeit im Bereich von 20°C bis 35°C gemessen. Die Linearität der Kraftanzeige betrug ± 0,2%, die von der Kraft unabhängige Temperaturempfindlichkeit des Kraftaufnehmers + 0,4%/grd.

Die temperaturunabhängige Nullpunkt-Drift führte für den Ausdruck $\frac{f^I}{f^{II}} - 1$ (s. Abschn. 5; f^I und f^{II} = Kraft unmittelbar vor Beginn der Bestrahlung bzw. nach der Bestrahlung) bei den Kurzzeitversuchen (< 30 h) zu einer mittleren Änderung von 1% bei den Langzeitversuchen (> 150 h) von etwa ± 3% (entsprechend einer scheinbaren Änderung der Kraft bei Versuchsende von max. ± 0,2 p bzw. max. ± 0,8 p). In Abb. 16 sind als Beispiel die den kontinuierlichen Meßkurven entnommenen Werte grafisch aufgetragen.

Vor der Bestrahlung wurde die Streifenprobe etwa 5 Stunden mechanisch relaxiert, bis sich die Kraft praktisch nicht mehr änderte. Durch die Einwirkung der Strahlen erhöhte sich zunächst trotz Thermostatisierung des Bestrahlungsgefäßes die Temperatur am Kraftgeber und an der Probe, um nach einer Bestrahlungszeit von etwa 3 Stunden auf ± 0,1°C konstant zu werden.

Dies ergibt zunächst infolge der Thermoelastizität der Probe und der Zunahme der Empfindlichkeit des Kraftgebers ebenso einen Anstieg der der Kraft proportionalen Anzeige der Trägerfrequenz-Meßbrücke. Da der Anfangsbereich des Spannungsabfalls besonders für die Auswertung interessiert, wurden beide Einflüsse berücksichtigt; die Kraft wurde auf eine Probentemperatur von 300°K bezogen. Zur Berechnung des Einflusses der Thermoelastizität wurde die Kautschukelastizitätsgleichung (s. Abschn. 5, Gleichung 25) zugrundegelegt. Außerdem wurde die für den gesamten Meßbereich als proportional angesehene Nullpunkt-Drift zur Korrektur herangezogen, während der Fehler, der dadurch entsteht, daß die Dehnung der Probe durch den zur Kraftmessung notwendigen Weg des Eisenkerns im Kraftaufnehmer bei Abfall der Kraft größer wird, nicht berücksichtigt zu werden brauchte.

Der Gesamtfehler des Ausdruckes $\frac{f^I}{f^{II}} - 1$ wird auf max. ± 4% geschätzt.

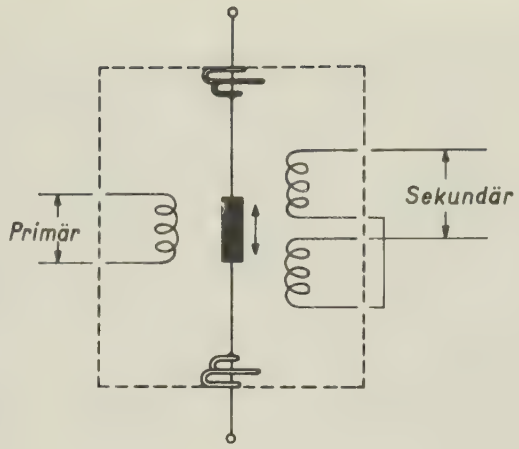


Abb. 15
Funktionsschema des induktiven Kraftgebers

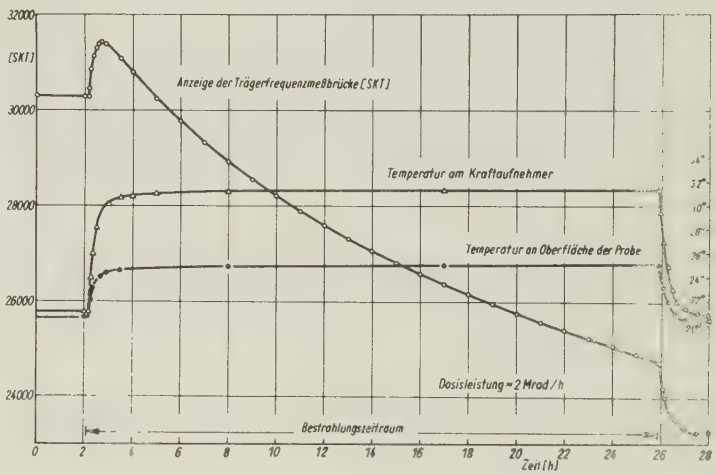


Abb. 16
Messung des strahleninduzierten Abfalls der Spannung einer konstant gedehnten Elastomer-Probe (Einzelpunkte den kontinuierlichen Meßkurven entnommen; Bestrahlung unter einem Druck von < 0,01 mm Hg; Probe 8–1)

3.6. Bestimmung des spezifischen Volumens

Da das spezifische Volumen (reziproke Dichte) sich nur etwa um 1% pro 200 Mrad ändert, ist eine Genauigkeitsanforderung von etwa ± 0,0002 $cm^{-3}g^{-1}$ an die Messung zu stellen, die bei Einhaltung einer Temperaturkonstanz von ± 0,1°C von der sog. "Schwebemethode" erfüllt wird.

Aus einer größeren cis-1.4-Polyisopren-Probe (Maße etwa 40 mm x 30 mm x 2 mm) wurden je-

+) Hersteller: Hewlett Packard/Sanborn Division; Microforce Transducer Modell FTA-1, Länge 36 mm, Durchmesser 18 mm. Bereich ± 100 p: Auflösung 0,01 p; 0,27 mm Weg pro 100 p, Linearität 0,2% bei konstanter Temperatur

weils nach der Bestrahlung Proben unterschiedlicher, aber wiedererkennbarer Grundfläche ausgeschnitten. Je eine bis zu der betreffenden Dosis bestrahlte Probe wurde darauf in 250,0 ml einer Lösung von 65,00 Vol.-% Methanol p.a. in destilliertem Wasser hineingegeben, die sich in einem geschlossenen, auf 19 $\pm$ 0,1°C thermostatisierten Erlenmeyerkolben befanden. Zur weitgehenden Vermeidung von an den Proben haftenden Luftbläschen wurde die Lösung mit 0,2 Vol.-% des kationenaktiven Tensides "Zephirol" versetzt. Zu Beginn des Versuches lagen die Proben auf dem Boden des Gefäßes, da die Anfangskonzentration der Lösung so gewählt wurde, daß alle Proben eine größere Dichte als die Lösung aufwiesen. Durch Zugabe von jeweils 1,0 ml Wasser aus einer Bürette wurde die Dichte der Lösung schrittweise erhöht, und jedesmal mit einem Magnetrührer kurzzeitig bewegt, bis eine Probe nach der anderen in der Schwebe blieb.

Aus der Anzahl der verbrauchten Millimeter Wasser und der Ausgangskonzentration wurde die Volumenkonzentration des Methanols berechnet und die dazugehörige Dichte einer Tabelle entnommen (siehe Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Herausgeber J.d'Ans und E.Lax, Springer-Verlag 1943 S. 783). Da die Abhängigkeit der Dichte von der Volumenkonzentration lediglich für eine Temperatur von 15°C tabelliert vorlag, war es notwendig, mit Hilfe der kubischen Ausdehnungskoeffizienten von Wasser und Methanol ($18 \cdot 10^{-5}$ grd^{-1} bzw. $119 \cdot 10^{-5}$ grd^{-1}) die Dichten auf die Meßtemperatur von 19,0°C umzurechnen. Dabei wurde angenommen, daß die partiellen Ausdehnungskoeffizienten gleich denen der reinen Komponenten und im Temperaturbereich von 15 bis 20°C konstant sind.

Nahezu alle Berechnungen wurden über Programme mit einem Tischrechner oder dem Elektronenrechner Zuse 23 durchgeführt.

4.1. Abhängigkeit des Sol-Anteils von der Dosisleistung, der Temperatur und der Gegenwart von Luftsauerstoff während der Bestrahlung

Wie die Ergebnisse in Tabelle 4 zeigen, ist im Bereich von 0,04 bis 0,65 Mrad/h der Sol-Anteil als Maß der Vernetzung und des Abbaus von der Dosisleistung praktisch nicht abhängig.

Tabelle 4

Probe Nr.	Dosis (Mrad)	Dosisleistung (Mrad/h)	Sol-Anteil
33	7,8	0,65	0,19
34	7,8	0,65	0,16
129	8,5	0,04	0,17
130	8,5	0,04	0,14

Im Bereich von 0°C bis 80°C konnte eine Abhängigkeit des Sol-Anteils von der Temperatur während der Bestrahlung nicht festgestellt werden.

Der Einfluß von Luftsauerstoff besteht darin, daß die Proben von außen her permanent abgebaut werden. Der Abbau ist von dem Oberflächenvolumenverhältnis der Probe abhängig. Erst ab einem Sauerstoffpartialdruck von > 4 mm Hg machte sich die Einwirkung des Luftsauerstoffes unter den gewählten Bedingungen in einer Erniedrigung des Sol-Anteils bemerkbar.

4.2. Nacheffekte

Bei Bestrahlung und Lagerung der Proben unter einem Druck von < 1 mm Hg konnten Nacheffekte sowohl mit der Bestimmung des Sol-Anteils als auch mit der Kraft-Dehnungsmessung in einem Zeitraum von 10 Tagen nicht beobachtet werden. Die Bestrahlung unter Luft ergab in den ersten 5 Tagen nach Beendigung der Bestrahlung und Lagerung der Proben an der Luft eine Abnahme des Sol-Anteils, d.h. eine geringfügige Nachvernetzung.

4.3. Sol-Anteil in Abhängigkeit von der Dosis

(Meßbedingungen s. Abschn. 3.3)

Tabelle 5

Dosis (Mrad)	Sol-Anteil
Versuch 1 Mn, o = 171 000	
5.85	0.295
5.85	0.291
12.80	0.100
12.80	0.093
12.80	0.074
18.50	0.086
18.50	0.087
18.50	0.052
Versuch 2 Mn, o = 222 000	
3.61	0.294
3.61	0.297
3.67	0.296
3.78	0.263
7.10	0.113
7.10	0.107
7.34	0.103
11.72	0.048
13.14	0.043
15.52	0.037
14.20	0.030
Versuch 3 Mn, o = 171 000	
4.77	0.339
5.27	0.293
7.71	0.164
9.58	0.124
12.56	0.076

4.4. Abhängigkeit der Dehnung von der Kraft

Tabelle 6
Bestimmung des mittleren Querschnitts A_o und der Meßlänge l_o

Probe	Seite	Meßstelle 1	2	3	4	5	Mittelwert
		Breite (cm)					
31 - 1	1	0.3020	0.3040	0.3030	0.3040	0.3040	
	2	0.3070	0.3090	0.3120	0.3115	-	0.3060
	Seite	Dicke (cm)					
	1	0.1050	0.1050	0.1045	0.1060	0.1090	
	2	0.0825	0.0810	0.0810	0.0820	0.0825	0.0939
Meßlänge l_o : 1.439 cm				mittlerer Querschnitt A_o : 0.0287 cm^2			
		Breite (cm)					
29 - 4	1	0.3050	0.3055	0.3090	0.3020	0.3050	
	2	0.3020	0.3020	0.3035	0.3030	0.3070	0.3044
	Seite	Dicke (cm)					
	1	0.0655	0.0630	0.0630	0.0625	0.0630	
	2	0.0680	0.0670	0.0685	0.0700	0.0720	0.0663
Meßlänge l_o : 1.399 cm				mittlerer Querschnitt A_o : 0.0202 cm^2			
		Breite (cm)					
8 - 1	1	0.3015	0.3030	0.3020	0.3035	0.3020	
	2	0.3040	0.3055	0.3050	0.3050	0.3050	0.3037
	Seite	Dicke (cm)					
	1	0.0850	0.0850	0.0850	0.0860	0.0855	
	2	0.0905	0.0900	0.0910	0.0910	0.0910	0.0880
Meßlänge l_o : 1.519 cm				mittlerer Querschnitt A_o : 0.0267 cm^2			
		Breite (cm)					
8 - 2	1	0.3035	0.3035	0.3035	0.3030	0.3025	
	2	0.3030	0.3040	0.3030	0.3040	0.3040	0.3034
	Seite	Dicke (cm)					
	1	0.0995	0.0990	0.0985	0.0975	0.0970	
	2	0.0925	0.0940	0.0935	0.0930	0.0920	0.0957
Meßlänge l_o : 1.480 cm				mittlerer Querschnitt A_o : 0.0290 cm^2			
		Breite (cm)					
8 - 3	1	0.3045	0.3040	0.3045	0.3035	0.3025	
	2	0.3025	0.3035	0.3045	0.3040	0.3055	0.3039
	Seite	Dicke (cm)					
	1	0.1005	0.1010	0.0995	0.0975	0.0965	
	2	0.0975	0.0995	0.1030	0.1045	0.1040	0.1004
Meßlänge l_o : 1.485 cm				mittlerer Querschnitt A_o : 0.0305 cm^2			
		Breite (cm)					
8 - 4	1	0.3145	0.3165	0.3160	0.3150	0.3140	
	2	0.3180	0.3190	0.3190	0.3170	0.3180	0.3170
	Seite	Dicke (cm)					
	1	0.0960	0.0990	0.1025	0.1030	0.1065	
	2	0.1030	0.1000	0.1030	0.1065	0.0995	0.1019
Meßlänge l_o : 1.570 cm				mittlerer Querschnitt A_o : 0.0323 cm^2			
		Breite (cm)					
8 - 5	1	0.3170	0.3140	0.3155	0.3190	0.3150	
	2	0.3175	0.3175	0.3160	0.3170	0.3185	0.3170
	Seite	Dicke (cm)					
	1	0.0940	0.0980	0.1020	0.1020	0.1020	
	2	0.0920	0.0905	0.0920	0.0940	0.0935	0.0960
Meßlänge l_o : 1.549 cm				mittlerer Querschnitt A_o : 0.0304 cm^2			
		Breite (cm)					
18 - 5	1	0.3065	0.3050	0.3040	0.3050	0.3040	
	2	0.3045	0.3045	0.3045	0.3065	0.3065	0.3051
	Seite	Dicke (cm)					
	1	0.0700	0.0655	0.0655	0.0660	0.0680	
	2	0.0700	0.0685	0.0700	0.0725	0.0765	0.0693
Meßlänge l_o : 1.477 cm				mittlerer Querschnitt A_o : 0.0211 cm^2			
		Breite (cm)					
14a-3	1	0.3050	0.3040	0.3040	0.3025	0.3030	
	2	0.3050	0.3045	0.3050	0.3050	0.3055	0.3044
	Seite	Dicke (cm)					
	1	0.0565	0.0550	0.0560	0.0555	0.0550	
	2	0.0555	0.0560	0.0545	0.0535	0.0540	0.0552
Meßlänge l_o : 1.472 cm				mittlerer Querschnitt A_o : 0.0168 cm^2			
		Breite (cm)					
14a-4	1	0.3040	0.3030	0.3030	0.3035	0.3030	
	2	0.3040	0.3040	0.3060	0.3055	0.3065	0.3043
	Seite	Dicke (cm)					
	1	0.0560	0.0525	0.0530	0.0545	0.0550	
	2	0.0550	0.0525	0.0500	0.0525	0.0560	0.0537
Meßlänge l_o : 1.523 cm				mittlerer Querschnitt A_o : 0.0163 cm^2			

Tabelle 7

l oben und l unten = Ablesung am Vertikal-Meßmikroskop für obere bzw. untere Meßmarke der Streifenprobe bei der Kraft f

A_o und l_o = Querschnitt bzw. Meßlänge der ungedehnten Probe

Probe	Mn,o	Dosis r (Mrad)	f (p)	l oben (cm)	l unten (cm)
			A_o (cm^2) : 0.0287	l_o (cm) : 1.439	
31 - 1	480 000	2.3	20.18	19.187	17.447
			30.21	18.877	16.891
			40.21	18.386	16.029
			50.19	17.422	14.397
			60.23	15.115	10.687
			A_o (cm^2) : 0.0287	l_o (cm) : 1.480	
31 - 1	480 000	4.1	14.90	19.189	17.518
			19.75	19.068	17.312
			24.65	18.930	17.074
			29.54	18.765	16.790
			34.07	18.573	16.469
			39.62	18.293	16.011
			A_o (cm^2) : 0.0202	l_o (cm) : 1.399	
29 - 4	480 000	7.2	14.93	19.089	17.444
			19.78	18.924	17.159
			24.68	18.720	16.809
			29.57	18.461	16.371
			34.10	18.144	15.841
			A_o (cm^2) : 0.0202	l_o (cm) : 1.406	
29 - 4	480 000	10.0	14.93	19.054	17.437
			19.78	18.911	17.200
			24.68	18.738	16.915
			29.57	18.534	16.579
			34.10	18.299	16.200
			A_o (cm^2) : 0.0267	l_o (cm) : 1.519	
8 - 1	225 000	40.3	59.87	18.922	17.019
			109.79	18.207	15.765
			159.21	17.149	13.912
			209.16	15.763	11.550
			A_o (cm^2) : 0.0290	l_o (cm) : 1.480	
8 - 2	225 000	40.3	59.85	18.961	17.146
			109.77	18.242	15.974
			159.72	17.178	14.261
			209.14	15.548	11.812
			A_o (cm^2) : 0.0305	l_o (cm) : 1.485	
8 - 3	225 000	40.4	59.85	19.199	17.398
			109.77	18.568	16.359
			159.72	17.749	14.935
			209.14	16.499	12.905
			A_o (cm^2) : 0.0323	l_o (cm) : 1.570	
8 - 4	225 000	40.4+ 11% 1,2-Benz-anthracen	59.02	19.181	17.372
			108.94	18.576	16.415
			158.89	17.640	14.968
			208.31	16.573	13.227
			A_o (cm^2) : 0.0304	l_o (cm) : 1.549	
8 - 5	225 000	40.4+ 11% 1,2-Benz-anthracen	59.02	19.158	17.351
			108.94	18.520	16.328
			158.89	17.252	14.455
			208.31	16.087	12.543

Probe	Mn,o	Dosis r (Mrad)	f (p)	l oben (cm)	l unten (cm)
			A_o (cm^2) : 0.0211	l_o (cm) : 1.477	
18 - 5	482 000	43,0	59.02	18.956	16.993
			108.94	17.722	15.020
			158.89	15.880	12.110
			208.31	14.296	9.408
			A_o (cm^2) : 0.0168	l_o (cm) : 1.472	
14a - 3	225 000	mit 5% DCP vernetzt	39.94	19.147	17.327
			69.95	18.802	16.587
			100.23	18.348	15.583
			130.32	17.784	14.359
			A_o (cm^2) : 0.0202	l_o (cm) : 1.418	
29 - 4	480 000	15.0	24.68	18.763	16.997
			29.57	18.592	16.724
			34.10	18.399	16.422
			A_o (cm^2) : 0.0202	l_o (cm) : 1.417	
29 - 4	480 000	20.0	14.93	19.001	17.409
			19.78	18.890	17.228
			24.68	18.759	17.018
			29.57	18.611	16.783
			34.10	18.456	16.539
			A_o (cm^2) : 0.0202	l_o (cm) : 1.419	
29 - 4	480 000	29.9	14.93	19.107	17.549
			19.78	19.023	17.412
			24.68	18.932	17.264
			29.57	18.828	17.097
			34.10	18.709	16.914
			39.65	18.551	16.671
			A_o (cm^2) : 0.0202	l_o (cm) : 1.419	
29 - 4	480 000	38.6	14.93	19.116	17.578
			19.78	19.047	17.465
			24.68	18.973	17.343
			29.57	18.888	17.208
			34.10	18.798	17.068
			39.65	18.669	16.874
			44.18	18.563	16.708
			A_o (cm^2) : 0.0202	l_o (cm) : 1.420	
29 - 4	480 000	47.6	20.18	19.055	17.487
			30.21	18.898	17.241
			40.21	18.707	16.953
			50.19	18.467	16.601
			60.23	18.197	16.201
			70.22	17.885	15.747
			A_o (cm^2) : 0.0202	l_o (cm) : 1.420	
29 - 4	480 000	58.2	20.18	19.207	17.660
			30.21	19.094	17.475
			40.21	18.967	17.266
			50.19	18.820	17.031
			60.23	18.612	16.722
			70.22	18.291	16.290
			A_o (cm^2) : 0.0163	l_o (cm) : 1.523	
14a - 4	225 000	mit 5% DCP vernetzt	39.94	19.158	17.260
			69.95	18.781	16.449
			100.23	18.251	15.307
			130.32	17.518	13.856

4.5. Strahlenchemische Spannungsrelaxation

(Meßbedingungen s. Abschn. 3.5.)

Tabelle 8
Probe 8 – 1
Mn, o = 225 000
Vorbehandlung: 40.3 Mrad λ_r *: 1.57*

Dosis (Mrad)	Anzeige d. Träger-frequenzmeßbrücke (Skt)	Temperatur an der Probe (°C)	Temperatur am Kraftaufnehmer (°C)	Kraft f^{II} 1) (p)
0	31 050	26.0	25.90	f^I = 116.90
0.21	31 315	26.0	28.35	116.90
0.39	31 483	26.0	29.90	116.82
0.57	31 590	26.0	30.90	116.71
0.74	31 650	26.0	31.50	116.66
0.92	21 670	26.0	31.95	116.49
1.10	31 665	26.0	32.25	116.28
1.275	31 640	26.0	32.45	116.06
1.45	31 610	26.0	32.60	115.86
1.63	31 580	26.0	32.70	115.67
1.98	31 500	26.0	32.90	115.23
2.34	31 415	26.0	33.00	114.82
3.05	31 225	26.0	33.15	113.92
4.11	30 935	26.0	33.20	112.71
5.17	30 677	26.0	33.25	111.61
6.23	30 410	26.0	33.30	110.47
7.30	30 175	26.05	33.35	109.45
8.36	29 950	26.05	33.40	108.49
9.42	29 710	26.10	33.40	107.47
11.55	29 280	26.10	33.45	105.65
13.67	28 900	26.10	33.50	104.05
17.92	28 195	26.15	33.60	101.05
22.17	27 575	26.15	33.70	98.42
26.42	27 010	26.20	33.80	96.03
30.67	26 525	26.20	33.80	94.02
34.92	26 075	26.20	33.80	92.13
39.17	25 670	26.25	33.80	90.45
43.42	25 300	26.25	33.80	88.91
47.67	24 935	26.30	33.80	87.38
51.92	24 605	26.35	33.80	86.00
56.17	24 315	26.40	33.90	84.76
64.67	23 775	26.40	33.90	82.51
73.17	23 250	26.45	33.80	80.30
85.92	22 600	26.50	33.80	77.59
98.67	22 025	26.55	34.00	75.17
114.42	21 540	26.60	34.00	73.13
124.17	21 075	26.65	34.00	71.17
136.92	20 675	26.70	34.00	69.84
149.67	20 360	26.80	34.00	68.14
162.42	20 037	26.80	34.00	66.80
175.17	19 747	26.80	34.00	65.66
187.92	19 497	26.80	34.10	64.56
200.67	19 263	26.80	34.10	63.59
213.42	19 041	26.80	34.10	62.77
226.17	18 839	26.85	34.15	61.83
238.92	18 658	26.85	34.15	61.08
251.67	18 490	26.85	34.20	60.36
264.42	18 350	26.85	34.20	59.79
277.17	18 206	26.85	34.20	59.19
289.92	18 072	26.85	34.20	58.64
302.67	17 960	26.85	34.25	58.17
313.42	17 852	26.85	34.25	57.71
328.17	17 752	26.85	34.25	57.30
348.36	17 625	26.85	34.25	56.77
350.48	17 615	26.85	34.25	56.73

1) auf 300°K Probentemperatur bezogen

Probe 8 – 2
Mn, o = 225 000
Vorbehandlung: 40.3 Mrad
λ_r *: 1.68*

Dosis (Mrad)	Anzeige d. Träger-frequenzmeßbrücke (Skt)	Temperatur an der Probe (°C)	Temperatur am Kraftaufnehmer (°C)	Kraft f^{II} 1) (p)
0	32 125	26.10	-	f^I = 121.40
0.035	32 155	26.65	26.80	121.17
0.071	32 175	26.70	27.05	120.82
0.106	32 180	26.95	27.90	120.62
0.142	32 180	26.30	27.65	120.31
0.177	32 165	26.50	27.90	119.97
0.212	32 150	27.70	28.10	119.62
0.248	32 125	27.90	28.30	119.26
0.283	32 090	28.10	28.55	118.89
0.318	32 050	28.05	28.75	118.60
0.354	32 000	28.15	28.75	118.21
0.390	31 950	28.20	29.00	117.87
0.425	31 895	28.25	29.00	117.54
0.460	31 820	28.25	29.15	117.10
0.496	31 745	28.25	29.30	116.68
0.531	31 675	28.45	29.30	116.26
0.567	31 590	28.45	29.50	115.85
0.603	31 510	28.50	29.50	115.44
0.638	31 415	28.50	29.70	114.98
0.674	31 320	28.55	29.70	114.52
0.709	31 225	28.55	29.70	114.20
0.885	30 710	28.55	30.00	111.76
1.098	30 020	28.60	30.15	108.79
1.240	29 505	28.60	30.25	106.54
1.417	28 815	28.60	30.25	103.62
1.598	28 105	28.70	30.25	100.45
1.806	27 250	28.70	30.25	97.05
1.950	26 685	28.70	30.40	94.70
2.125	26 010	28.75	30.40	91.87
2.286	25 390	28.75	30.40	89.29
2.427	24 940	28.75	30.40	87.31
2.708	24 130	28.75	30.50	84.02
2.849	23 765	28.75	30.50	82.48
2.989	23 450	28.95	30.50	81.19
3.130	23 160	28.95	30.50	79.74
3.271	22 795	28.95	30.50	78.42
3.411	22 650	28.95	30.50	77.80

Dosis (Mrad)	Anzeige d. Träger-frequenzmeßbrücke (Skt)	Temperatur an der Probe (°C)	Temperatur am Kraftaufnehmer (°C)	Kraft f^{II} 1) (p)
3.552	22 420	28.95	30.75	76.83
3.657	22 265	28.95	30.75	76.19
4.185	21 705	28.95	30.75	73.84
4.396	21 330	29.00	30.75	72.29
4.748	20 900	29.00	30.80	70.50
4.994	20 565	29.00	30.80	69.09
5.099	20 405	29.00	30.80	68.43
5.170	20 295	29.00	30.80	67.96
5.416	19 380	29.00	30.80	66.22
5.451	19 815	29.10	30.85	65.95
5.486	19 745	29.10	30.85	65.66

1) auf 300°K Probentemperatur bezogen

Probe 8 – 3
Mn, o = 225 000
Vorbehandlung: 40.4 Mrad
λ_r *: 1.67*

Dosis (Mrad)	Anzeige d. Träger-frequenzmeßbrücke (Skt)	Temperatur an der Probe (°C)	Temperatur am Kraftaufnehmer (°C)	Kraft f^{II} 1) (p)
0	31 997	20.60	21.15	f^{I} = 126.44
0.065	32 135	20.90	21.90	126.56
0.23	32 490	22.00	24.20	126.29
0.39	32 780	22.95	26.00	125.77
0.555	32 995	23.40	27.25	125.57
0.72	33 125	23.65	28.20	125.39
0.88	33 200	23.85	28.90	125.12
1.045	33 237	24.05	29.35	124.92
1.21	33 250	24.20	29.70	124.68
1.37	33 240	24.30	29.95	124.47
1.535	33 217	24.40	30.15	124.22
1.70	33 185	24.45	30.25	124.00
2.025	33 105	24.50	30.40	123.55
2.35	33 007	24.55	30.55	123.06
2.68	32 912	24.60	30.70	122.58
3.66	32 635	24.70	30.80	121.28
4.64	32 345	24.70	30.90	120.02
5.62	32 075	24.70	30.95	118.87
6.60	31 830	24.70	31.00	117.81
7.58	31 595	24.75	31.40	116.80
9.54	31 155	24.80	31.40	114.90
11.50	30 745	24.80	31.40	113.17
13.46	30 375	24.85	31.25	111.57
15.42	30 025	24.85	31.25	110.09
17.38	29 700	24.90	31.25	108.71
19.34	29 405	24.95	31.25	107.42
21.30	29 125	24.95	31.25	106.24
23.26	28 865	24.95	31.25	105.15
25.22	28 615	24.95	31.25	104.10
27.18	28 375	25.00	31.30	103.05
29.14	28 158	25.00	31.30	102.13
31.10	27 955	25.00	31.30	101.28
33.06	27 745	25.00	31.30	100.40
35.02	27 545	25.00	31.30	99.55
36.98	27 370	25.00	31.30	98.82
38.94	27 198	25.00	31.30	98.10
40.90	27 032	25.00	31.30	97.40
42.86	26 873	25.00	31.30	96.73
44.82	26 685	25.00	31.30	95.94
45.80	26 575	25.00	31.30	95.48
46.62	26 475	25.00	31.30	95.05

1) auf 300°K Probentemperatur bezogen

Probe 8 – 4
Mn, o = 225 000
Vorbehandlung: 40.3 Mrad.+ 11 % 1.2-Benzanthracen
λ_r *: 1.58*

Dosis (Mrad)	Anzeige d. Träger-frequenzmeßbrücke (Skt)	Temperatur an der Probe (°C)	Temperatur am Kraftaufnehmer (°C)	Kraft f^{II} 1) (p)
0	30 927	20.40	20.85	f^{I} = 121.87
0.098	31 120	21.00	22.20	121.84
0.26	31 465	21.90	24.55	121.56
0.425	31 760	22.55	26.30	121.45
0.59	31 960	23.10	27.45	121.09
0.75	32 090	23.40	28.30	120.94
0.915	32 175	23.60	28.95	120.79
1.08	32 208	23.70	29.30	120.67
1.24	32 215	23.80	29.60	120.48
1.405	32 215	23.90	29.80	120.32
1.57	32 203	23.90	30.00	120.18

Dosis (Mrad)	Anzeige d. Träger-frequenzmeßbrücke (Skt)	Temperatur an der Probe (°C)	Temperatur am Kraftaufnehmer (°C)	Kraft f^{II} 1) (p)
1.73	32 178	23.95	30.10	120.00
1.895	32 140	24.00	30.20	119.80
2.06	32 115	24.05	30.25	119.61
2.22	32 080	24.10	30.30	119.44
2.875	31 925	24.10	30.50	118.67
4.835	31 470	24.10	30.50	116.58
6.795	31 025	24.40	30.85	114.61
8.755	30 605	24.40	30.85	112.81
10.715	30 255	24.40	30.85	111.31
12.675	29 920	24.40	31.00	109.87
14.635	29 585	24.40	31.00	108.45
18.555	29 045	24.40	31.00	106.17
22.475	28 550	24.40	31.00	104.09
26.395	28 085	24.40	31.00	102.12
30.315	27 642	24.40	31.00	100.23
34.235	27 235	24.45	31.15	98.49
38.155	26 855	24.45	31.15	96.87
42.075	26 485	24.45	31.15	95.31
45.995	26 135	24.45	31.15	93.84
47.995	25 980	24.45	31.20	-

1) auf 300°K Probentemperatur bezogen

Probe 8 – 5
Mn, o = 225 000
Vorbehandlung: 40.3 Mrad + 11 % 1.2-Benzanthracen
λ_r *: 1.59*

Dosis (Mrad)	Anzeige d. Träger-frequenzmeßbrücke (Skt)	Temperatur an der Probe (°C)	Temperatur am Kraftaufnehmer (°C)	Kraft f^{II} 1) (p)
0	30 440	20.20	21.05	f^{I} = 119.68
0.15	30 735	21.20	23.10	119.57
0.31	31 025	22.10	24.80	119.34
0.47	31 240	22.70	26.25	118.99
0.63	31 395	23.30	27.25	118.70
0.80	31 495	23.60	27.90	118.57
0.96	31 555	23.90	28.50	118.31
1.12	31 580	24.10	29.00	118.03
1.28	31 585	24.30	29.35	117.74
1.45	31 570	24.40	29.60	117.50
1.61	31 550	24.50	29.80	117.26
1.95	31 495	24.60	30.00	116.80
2.26	31 435	24.65	30.10	116.58
2.58	31 355	24.65	30.15	116.21
2.91	31 270	24.70	30.20	115.80
3.56	31 095	24.70	30.30	115.04
4.53	30 825	24.70	30.40	113.84
5.51	30 600	24.70	30.40	112.89
6.16	30 460	24.70	30.45	112.27
7.46	30 143	24.70	30.45	110.93
9.41	29 726	24.70	30.55	109.15
11.36	29 360	24.70	30.60	107.58
13.31	29 010	24.70	30.60	106.08
17.21	28 430	24.70	30.60	103.63
21.11	27 915	24.80	30.65	101.42
25.01	27 435	24.80	30.65	99.39
28.91	26 996	24.80	30.65	97.54
32.81	26 583	24.80	30.65	95.80
36.71	26 217	24.80	30.65	94.26
40.61	25 853	24.80	30.65	92.72
44.51	25 510	24.80	30.65	91.27
46.46	25 343	24.80	30.65	90.57
48.12	25 200	24.80	30.65	89.97

1) auf 300°K Probentemperatur bezogen

Probe 18 – 5
Mn, o = 482 000
Vorbehandlung: 43.0 Mrad
λ_r *: 1.72*

Dosis (Mrad)	Anzeige d. Träger-frequenzmeßbrücke (Skt)	Temperatur an der Probe (°C)	Temperatur am Kraftaufnehmer (°C)	Kraft f^{II} 1) (p)
0	25 985	20.40	20.90	f^{I} = 99.83
0.16	26 285	21.40	23.13	99.81
0.33	26 570	22.20	25.10	99.66
0.49	26 775	22.90	26.60	99.41
0.65	26 915	23.40	27.80	99.04
0.82	27 012	23.70	28.60	98.97
0.98	27 070	24.00	29.20	98.77
1.14	27 100	24.20	29.70	98.59
1.31	27 113	24.30	30.00	98.50
1.47	27 110	24.35	30.25	98.35
1.63	27 093	24.35	30.40	98.24
1.80	27 080	24.35	30.55	98.12

Dosis (Mrad)	Anzeige d. Träger-frequenzmeßbrücke (Skt)	Temperatur an der Probe (°C)	Temperatur am Kraftaufnehmer (°C)	Kraft f^{II} 1) (p)
1.96	27 057	24.35	30.70	97.94
2.29	26 995	24.35	30.90	97.60
2.61	26 940	24.40	31.00	97.32
2.94	26 883	24.40	31.05	97.08
3.59	26 753	24.40	31.15	96.51
4.25	26 626	24.40	31.20	95.95
4.90	26 508	24.40	31.20	95.46
6.86	26 176	24.40	31.25	94.03
8.82	25 867	24.40	31.30	92.73
10.78	25 573	24.40	31.35	91.47
12.74	25 296	24.40	31.40	90.28
16.66	24 788	24.40	31.45	88.12
20.58	24 323	24.40	31.50	86.13
24.50	23 897	24.40	31.50	84.34
28.42	23 509	24.45	31.55	82.68
32.34	23 154	24.45	31.55	81.18
36.26	22 824	24.45	31.55	79.79
40.18	22 530	24.45	31.55	78.56
44.10	22 235	24.45	31.55	77.31
47.66	21 995	24.45	31.55	76.30

1) auf 300°K Probentemperatur bezogen

Probe 14 a – 3
Mn, o = 225 000
Vorbehandlung: mit 5 % Dicumylperoxid vernetzt
λ_r: 1.70

Dosis (Mrad)	Anzeige d. Träger-frequenzmeßbrücke (Skt)	Temperatur an der Probe (°C)	Temperatur am Kraftaufnehmer (°C)	Kraft f^{II} 1) (p)
0	23 237.5	20.40	21.15	f^{I} = 87.36
0.065	23 332	20.90	22.00	87.36
0.23	23 625	21.95	24.40	87.24
0.39	23 845	22.85	26.25	86.93
0.555	24 005	23.40	27.50	86.85
0.72	24 118	23.80	28.40	86.67
0.88	24 185	24.05	29.10	86.57
1.045	24 221	24.25	29.50	86.47
1.21	24 241	24.45	29.90	86.40
1.37	24 250	24.60	30.20	86.19
1.535	24 249	24.70	30.45	86.05
1.70	24 240	24.80	30.60	85.94
1.86	24 230	24.87	30.75	85.90
2.19	24 203	24.90	30.93	85.70
2.515	24 167	24.95	31.00	85.50
3.17	24 075	24.95	31.00	85.10
3.82	23 980	24.95	31.00	84.70
4.80	23 850	24.95	31.00	84.15
5.78	23 720	24.95	31.00	83.50
6.76	23 600	24.95	31.00	82.97
7.74	23 480	24.95	31.00	82.49
8.72	23 360	24.95	31.00	81.98
9.70	23 255	24.95	31.00	81.54
10.68	23 165	25.00	31.00	81.13
11.66	23 065	25.00	31.00	80.71
12.64	22 978	25.00	31.00	80.34
13.62	22 893	25.10	31.00	79.94
14.60	22 812	25.10	31.00	79.60
15.58	22 730	25.10	31.00	79.24
16.56	22 655	25.20	31.60	78.93
17.54	22 577	25.20	31.60	78.56
18.52	22 502	25.20	31.60	78.25
19.50	22 425	25.20	31.60	77.93
20.48	22 347	25.20	31.60	77.60
21.46	22 274	25.20	31.60	77.25
22.44	22 202	25.20	31.60	76.99
23.42	22 135	25.20	31.60	76.71
24.40	22 068	25.20	31.60	76.43
25.38	22 004	25.20	31.60	76.16
26.36	21 938	25.20	31.60	75.88
27.34	21 876	25.20	31.60	75.60
28.32	21 813	25.20	31.60	75.34
29.30	21 750	25.20	31.60	75.07
30.28	21 689	25.20	31.60	74.82
31.26	21 628	25.20	31.60	74.56
32.24	21 569	25.20	31.60	74.31
33.22	21 511	25.20	31.60	74.07
34.20	21 453	25.20	31.60	73.82
35.18	21 409	25.20	31.60	73.64
36.16	21 356	25.20	31.60	73.40
37.14	21 303	25.20	31.60	73.18
38.12	21 250	25.20	31.60	72.95
39.10	21 197	25.20	31.60	72.73
40.08	21 144	25.20	31.60	72.51
41.06	21 097	25.20	31.60	72.31
42.04	21 051	25.20	31.60	72.12
43.02	20 994	25.20	31.60	71.88
44.00	20 955	25.20	31.60	71.71
44.98	20 907	25.20	31.60	71.51
45.96	20 861	25.20	31.60	71.32
46.68	20 835	25.20	31.60	71.21

1) auf 300°K Probentemperatur bezogen

Probe 14 a – 4
Mn, o = 225 000
Vorbehandlung: mit 5 % Dicumylperoxid vernetzt
λ_r: 1.76

Dosis (Mrad)	Anzeige d. Träger-frequenzmeßbrücke (Skt)	Temperatur an der Probe (°C)	Temperatur am Kraftaufnehmer (°C)	Kraft f^{II} 1) (p)
0	24 042	20.60	21.30	f^{I} = 90.80
0.13	24 230	21.35	23.30	90.67
0.325	24 520	22.40	25.20	90.56
0.52	24 725	23.15	27.20	90.06
0.715	24 855	23.65	28.35	89.85
0.91	24 942	24.00	29.10	89.78
1.105	24 990	24.25	29.60	89.67
1.30	25 015	24.40	30.00	89.55
1.495	25 020	24.55	30.25	89.45
1.69	25 010	24.60	30.40	89.30
1.885	24 995	24.65	30.60	89.16
2.86	24 880	24.85	30.85	88.53
3.835	24 730	24.90	30.95	87.82
5.785	24 470	24.95	31.10	86.68
7.735	24 240	25.00	31.15	85.68
9.683	24 026	25.00	31.20	84.75
11.635	23 817	25.00	31.20	83.88
15.535	23 430	25.05	31.30	82.20
19.435	23 102	25.05	31.30	80.80
23.335	22 798	25.05	31.40	79.50
31.135	22 280	25.05	31.40	77.33
38.935	21 822	25.05	31.40	75.40
46.735	21 425	25.05	31.40	73.74
54.535	21 060	25.05	31.40	72.20
66.235	20 583	25.05	31.40	70.20
77.935	20 137	25.05	31.40	68.32
89.635	19 750	25.05	31.40	66.70
101.335	19 420	25.05	31.40	65.31
113.035	19 125	15.05	31.40	64.07
124.735	18 858	25.05	31.40	62.95
136.435	18 611	25.05	31.40	61.91
143.195	18 500	25.05	31.40	61.44

1) auf 300°K Probentemperatur bezogen

4.6. Abhängigkeit des spezifischen Volumens von der Dosis

(Meßbedingungen s. Abschn. 3.6.)

Tabelle 9

Meßtemperatur 19,0 ± 0,1°C; Methanol/Wasser; Ausgangskonzentration: 65,00 Vol.-% Methanol

Dosis (Mrad)	Verbrauchte ml Wasser Probe 1	Probe 2	Mittelwert	Konzentrat. Methanol (Vol.-%)	Dichte 1) (g/cm³)	spezif. Vol. (cm³/g)
0	8	8	8,0	62,98	0.9050	1.1050
22,4	10	9	9,5	62,62	0.9058	1.1040
40,3	11	11	11,0	62,26	0.9065	1.1031
89,7	19	18	18,5	60,52	0.9101	1.0988
179,3	32	31	31,5	57,73	0.9157	1.0921

1) der Tabelle auf Seite 783 des Taschenbuches f. Chemiker u. Physiker, Herausgeber J. D'Ans u. E. Lax, Springer-Verlag (1943) für 15°C entnommen und mit Hilfe der kubischen Ausdehnungskoeffizienten von Wasser und Methanol ($18 \cdot 10^{-5}$ grd^{-1} bzw. $119 \cdot 10^{-5}$ grd^{-1}) auf die Meßtemperatur 19°C umgerechnet.

Afunktionelle Netzstellen lassen sich leicht durch die Bestimmung des löslichen Anteils (Sol) des Polymernetzwerkes feststellen. Bei dem Netzwerk aus cis-1.4-Polyisopren sind sie von untergeordneter Bedeutung. Der Grenzwert des Sol-Anteils bei einer Dosis von 20 Mrad und einem Zahlenmittel-Molgewicht von 225 000 beträgt etwa 1 %.

Da die erhaltene strahlenchemische Ausbeute an Netzstellen relativ gering ist, kann eine Kettenreaktion und somit eine oligo- bzw. polyfunktionelle Vernetzung ausgeschlossen werden.

Die monofunktionelle Vernetzung (Bildung von Kettenenden) ist durch den mit der Verknüpfung der Polymermoleküle einhergehenden Abbau sowie durch die endliche Länge der Primärmoleküle bedingt. Sie wird bei der Anwendung der Kautschukelastizitätsgleichung berücksichtigt, so daß sich nun die weiteren Überlegungen auf die Frage zu konzentrieren haben, ob die Primärmoleküle von cis-1.4-Polyisopren sich strahlenchemisch tetra- und/oder trifunktionell zu einem unlöslichen, dreidimensionalen Netzwerk verknüpfen.

Ein direktes Verfahren zur Bestimmung der Funktionalität der Verknüpfungspunkte eines strahlenchemisch gebildeten Polymernetzwerkes ist bisher nicht bekannt geworden. Die Anwendung spektroskopischer Methoden (z.B. IR und NMR) ist deshalb schwierig, weil ein Polymernetzwerk unlöslich ist und seine pyrolytische Zersetzung zum Zwecke des Löslichmachens von nicht übersehbaren, die Analyse verfälschenden Nebenreaktionen begleitet ist.

Nun besteht bei einem amorphen, intakten Netzwerk zwischen der Netzstellen- und Netzwerkkettendichte folgender allgemeiner Zusammenhang, da jede Netzstelle der Funktionalität f sich jede von ihr ausgehende Netzwerkkette mit der benachbarten Netzstelle teilen muß:

$$N^i = \sum_f^n \frac{f}{2} Z_f^i \qquad (24)$$

f = 2, 3, 4, 5, ... n

i = Index für ein intaktes Netzwerk

N^i = Netzwerkkettendichte

Z_f^i = Netzstellendichte eines Netzwerkes mit Netzstellen der Funktionalität f

Die Funktionalität f wird durch Bestimmung von Z_f^i und N^i erhalten. Die einzigen, bisher bekannt gewordenen Absolut Methoden zur Bestimmung von Z_f^i und N^i sind die Sol-Gel-Analyse bzw. die statische Kraft-Dehnungsmessung in Verbindung mit der nach der Theorie der Entropieelastizität abgeleiteten "Kautschukelastizitätsgleichung"[64)65)], die die Beziehung zwischen der Kraft f und der einachsigen Dehnung für amorphe Polymere und ein intaktes Netzwerk wiedergibt:

$$f = N \cdot R \cdot T \cdot A_o (\lambda - \lambda^{-2}) \qquad (25)$$

f = Kraft $\left[\mathrm{dyn/cm^{-2}}\right]$

R = Gaskonstante = $0.83 \cdot 10^8$ dyn · cm · grd^{-1}

T = Temperatur ^oK

A_o = Querschnitt der ungedehnten Probe

λ = Dehnungsgröße = $\frac{l}{l_o}$ (l_o und l = Meßlänge der ungedehnten bzw. ^{o}gedehnten Probe)

Ihre Ableitung über das Vierketten- und Dreikettenmodell, entsprechend einem tetra- bzw. trifunktionellen Netzwerk, führt zum gleichen Ergebnis[64)]. Dies ist unmittelbar einzusehen, wenn man bedenkt, daß im untersuchten Dosisbereich und im Gültigkeitsbereich der Theorie maximal nur etwa jedes 500. Kettenglied an einer Netzstelle beteiligt ist; eine Beeinflussung der Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten (Entropie) der angrenzenden Netzwerkkette durch die Art der Netzstelle ist daher praktisch auszuschließen.

Bei Anwendung der Sol-Gel-Analyse ist es jedoch erforderlich, die Funktionalität vorzugeben, da die dieser Analyse zugrunde gelegte Theorie die Funktionalität voraussetzt (siehe Abschn. 2.2.)

Bei Annahme einer strahlenchemischen, tetra-

funktionellen Vernetzung wird nun mit der Sol-Gel-Analyse das Ergebnis erhalten, daß ein Abbau praktisch nicht stattfindet. Abb. 17 zeigt die entsprechende Auftragung der Ergebnisse. Der Ordinatenabschnitt der Geraden, ein Maß für das Abbau-Vernetzungsverhältnis, ist in Übereinstimmung mit anderen Autoren ((66) S. 563 ff) praktisch Null.

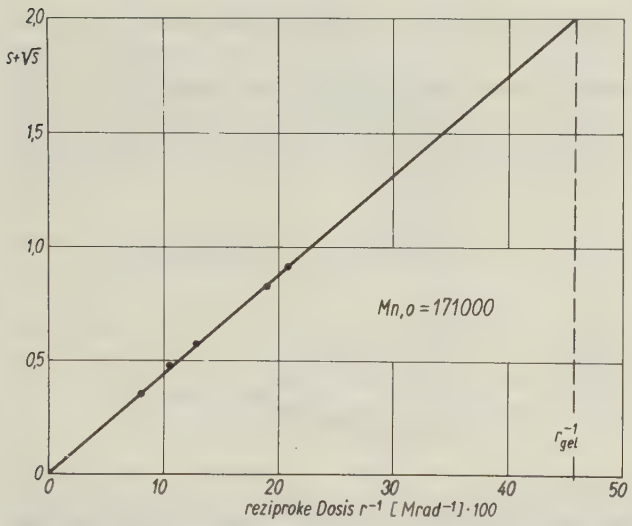


Abb. 17
Sol-Gel-Analyse bei Annahme einer tetrafunktionellen Vernetzung (Versuch 3; s = löslicher Anteil; r = Dosis in Megarad; $M_{n,o}$ = 171 000)

Danach würde cis-1.4-Polyisopren durch energiereiche Strahlen keinen Bruch der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung der Hauptkette erleiden, ein ungewöhnlicher Befund, der im Gegensatz zu Beobachtungen bei der Radiolyse niedermolekularer Kohlenwasserstoffe steht.

Der wesentliche Ausgangspunkt der folgenden Betrachtungen ist jedoch der experimentelle Befund, daß mit Hilfe des strahlenchemischen Spannungsrelaxationsversuches bei cis-1.4-Polyisopren ein erheblicher Abbau der Hauptkette festzustellen ist. Der Widerspruch dieses Ergebnisses mit dem der Sol-Gel-Analyse für den Fall einer tetrafunktionellen Vernetzung veranlaßte bereits L. Mullins und D. T. Turner zu der Bemerkung, daß der temporäre Abbau (trifunktionelle Vernetzung) bei cis-1.4-Polyisopren ein bedeutender Prozeß sei[20]. Für die weiteren Betrachtungen wird daher eine ausschließlich trifunktionelle Vernetzung des cis-1.4-Polyisoprens zunächst angenommen.

Bei Anwendung der Sol-Gel-Analyse ist somit $\sqrt{s}$ gegen die reziproke Dosis aufzutragen (siehe Abb. 18 und Abschn. 2.2.5.)

Bei bekanntem Primärmolekulargewicht (Zahlenmittel) wird aus der Steigung der Geraden die Ausbeute an trifunktionellen Netzstellen und aus dem Ordinatenabschnitt das Abbau-Netzwerkkettenverhältnis sowie der Bruchteil der Kettenbrüche, die temporär sind, d.h. unter Bildung trifunktioneller Netzstellen weiterreagieren, erhalten. Die folgende Tabelle faßt die errechneten G-Werte der drei durchgeführten Versuche zusammen.

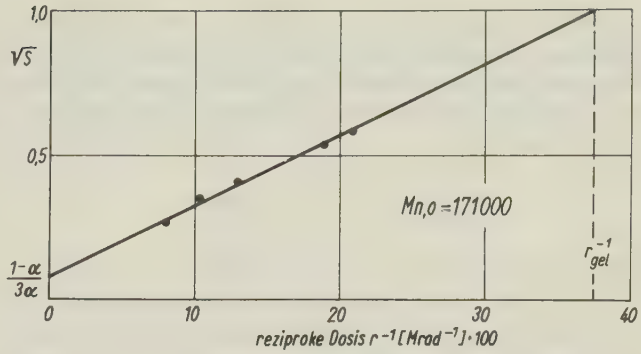


Abb. 18
Sol-Gel-Analyse bei Annahme einer trifunktionellen Vernetzung (Versuch 3; s = löslicher Anteil, r = Dosis in Megarad; $M_{n,o}$ = 171 000; gleiche Wertepaare s = f (r) wie in Abb. 17

Tabelle 10

Sol-Gel-Analyse
Trifunktionelle Vernetzung von cis-1.4-Polyisopren (s. Abschnitt 2.2.5)

Strahlenchemische Ausbeute (Anzahl pro 100 eV)

Versuch Nr.	$M_{n,o}$	α	trifunktion. Netzstellen an $G^i_{Z_3}$	temporären Brüchen G_t	permanenten Brüchen G_p	Gesamt-Brüchen G_g
1	171.000	0,72	1,57	0,78	0,29	1,07
2	222.000	0,79	1,74	0,87	0,23	1,10
3	171.000	0,77	1,61	0,80	0,24	1,04
	Mittel:	0,75	1,65	0,80	0,25	1,07

$2 \cdot G_t = G^i_{Z_3}$; $G_t = \alpha \cdot G_g$; $G_p = (1-\alpha) G_g$; $G_g = G_t + G_p$

+) Siehe Abschnitt 2.2.5.

Nach der in Abschnitt 1.2. gegebenen Definition der Funktionalität ergibt die Sol-Gel-Analyse unmittelbar die Ausbeute an trifunktionellen Netzstellen nur für ein als intakt angenommenes Netzwerk, und damit Z^i_3, so daß zur Ermittlung der Funktionalität mit Hilfe von Gleichung (25) die Netzwerkkettendichte des intakten Netzwerkes N^i zu bestimmen ist. Dies ist jedoch unmittelbar nicht möglich, da Gleichung (25) für ein intaktes Netzwerk abgeleitet wurde und das zur Messung vorliegende Netzwerk wegen der endlichen Länge der Primärmoleküle und des gleichzeitigen, permanenten Abbaus nicht intakt ist.

Ein Netzwerk enthält nunmehr Netzwerkketten zwischen zwei chemischen und zwei physikalischen (wie später gezeigt wird) Netzstellen sowie zwischen einer chemischen und einer physikalischen Netzstelle, d.h. "chemische" bzw. "physikalische" bzw. "physikalisch-chemische" Netzwerkketten. Die für die weiteren Betrachtungen notwendige Trennung in "chemische" und "physikalische" Netzwerkketten läßt sich so vollziehen, indem jeder Netzstelle jeweils eine Hälfte der von ihr ausgehenden Netzwerkketten zugeordnet werden, wobei die Art der Netzstelle die der Netzwerkkette bestimmt.

Da die Sol-Gel-Analyse wiederum nur die Ausbeute an chemischen Netzstellen angibt, wird Gleichung (24) bei Bezug der Größen auf die Dosiseinheit und bei Annahme einer trifunktionellen Vernetzung zu:

$$(N^i_{chem})_o = 1{,}5 \cdot (Z^i_3)_o \qquad (26)$$

N^i_{chem} und Z^i_3 = Dichte der "chemischen" Netzwerkketten bzw. der trifunktionellen Netzstellen des intakten Netzwerkes

Index o = Bezug der Größen auf die Dosiseinheit

Zur quantitativen Bestimmung von $(N^i_{chem})_o$ bedarf es eingehender Betrachtungen über und mit der Kautschukelastizitätsgleichung.

Die Richtigkeit der Theorie der Entropieelastizität, die der Ableitung der Kautschukelastizitätsgleichung zugrunde gelegt wurde, konnte bisher quantitativ nicht nachgewiesen werden, obwohl es an Versuchen nicht gefehlt hat [67)66)27)64)90)]. Neuere Untersuchungen der Thermoelastizität von Roe und Krigbaum[68)] ergaben, daß die Entropie gegenüber der inneren Energie (etwa im Verhältnis 9 : 1) als Ursache der Spannung bei Dehnung einer Probe eine bedeutende Rolle spielt. Die Schwierigkeiten bei der quantitativen Überprüfung der Theorie leiteten sich bisher im wesentlichen aus der Unsicherheit der Bestimmung der Dichte der "chemischen" und "physikalischen" Netzstellen ab. Das Kraft-Dehnungs-Experiment ergibt, daß die Gesamt-Netzwerkkettendichte N_g (Summe der chemischen und physikalischen Netzwerkketten) von der Dehnung λ etwa hyperbelförmig abhängt (siehe Abb. 19); dies ist nicht - wie z.T. angenommen - auf eine Unzulänglichkeit der Kautschukelastizitätsgleichung, sondern auf die durch die Dehnung hervorgerufenen strukturellen Veränderungen des Netzwerkes zurückzuführen[69)].

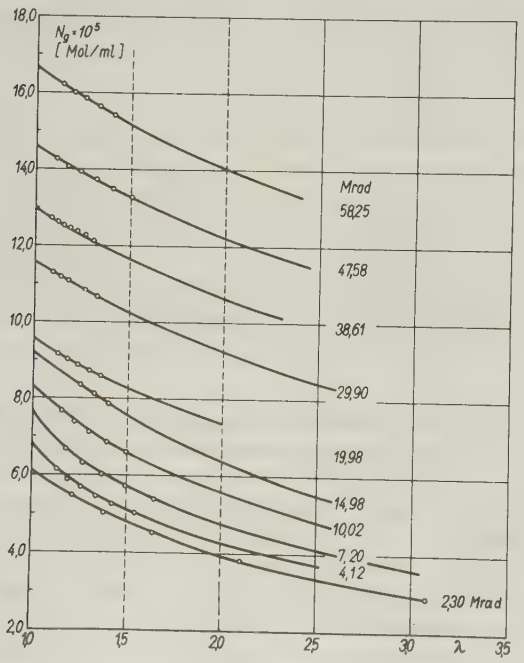


Abb. 19
Gesamtnetzwerkkettendichte N_g, berechnet mit Gleichung (25) in Abhängigkeit von der Dehnung (Parameter: Bestrahlungsdosis in Mrad; $M_{n,o}$ = 480 000; Probe 29–4 und 31–1)

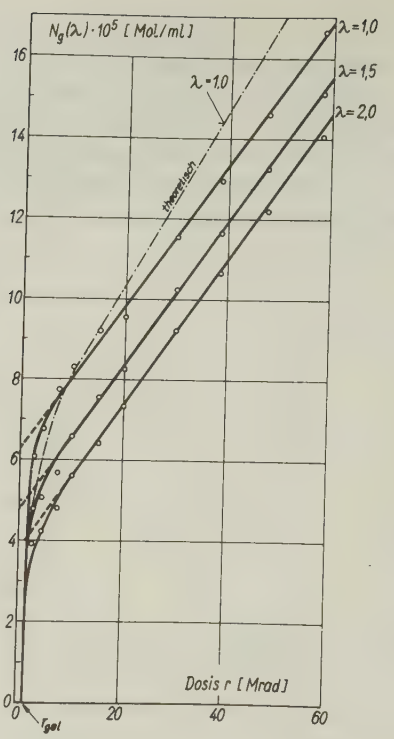


Abb. 20
Gesamtnetzwerkkettendichte $N_g(\lambda)$ berechnet mit Gleichung (25) in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis r (Parameter: Dehnung λ; Werte der Abb. 19 entnommen
- - - - - - - - nach Gleichung (33) berechnete Kurve

Die Auftragung von N_g jeweils für ein bestimmtes λ über der Bestrahlungsdosis ergibt bei einer Dosis größer als 10 Mrad Geraden (siehe Abb. 20), ein erster Hinweis für die Richtigkeit der Theorie der Entropieelastizität.

Es ist eine vernünftige Annahme, daß die Zunahme der Netzwerkkettendichte ausschließlich durch strahlenchemisch gebildete Netzstellen verursacht wird und der durch Extrapolation der Geraden erhaltene Ordinatenabschnitt ein Maß für die von der Dehnung abhängigen physikalischen Vernetzung darstellt. Man kann zeigen, daß diese Abhängigkeit mit der Mooney-Rivlin-Konstanten C_2 beschrieben werden kann[69)].

Mechanische Relaxationserscheinungen bei chemisch unvernetzten Polymeren[70)] (siehe auch M. Hoffmann in [28]), die Erscheinung der Strukturviskosität[71)], mechanisch-dynamische Messungen an Polymerlösungen[72)] und festen Polymeren (W. Pechhold, unveröffentlichte Ergebnisse) lassen sich mit der Annahme von physikalischen Netzstellen z. T. quantitativ interpretieren.

Nach dem Kinken-Bündelmodell von W. Pechhold und Mitarbeiter kann eine physikalische Netzstelle (engl. entanglement) aus einem Jog-Paar (parallel angeordnete 2g3-Kinken) oder aus einer Molekülfalte (jeweils zwischen zwei Schichten eines Molekülbündels verlaufend) jeweils mit di-

funktionellem Charakter bestehen[73]. Demgegenüber wird im allgemeinen angenommen, daß eine physikalische Netzstelle aus zwei ineinander verhakten Molekülfalten besteht und somit tetrafunktionell ist. M. Hoffmann[70] verwendet diese Art Netzstellen als Modell zur Berechnung mechanischer Relaxationserscheinungen in unvernetzten Polymeren.

Infolge der endlichen Länge der Primärmoleküle und des gleichzeitig mit der strahlenchemischen Vernetzung einhergehenden permanenten Abbaus läßt sich der gewünschte Wert $(N^i_{chem})_o$ aus der Steigung der Geraden in Abb. 20 nicht unmittelbar berechnen. Es ist nun:

$$N^i_g(\lambda) = N^i_{chem} + N^i_v(\lambda) \qquad (27)$$

N^i_g, N^i_{chem} und N^i_v = Dichte der gesamten Netzwerkketten bzw. der "chemischen" bzw. der "physikalischen" Netzwerkketten des intakten Netzwerkes.

N^i_v ist eine vom chemischen Aufbau des Polymeren abhängige Größe, die als unabhängig von der Dichte und der Funktionalität der "chemischen" Netzstellen angesehen werden kann.

Ist M_n das Zahlenmittel-Molgewicht der Polymermoleküle, aus denen das Netzwerk entstanden gedacht werden kann (zu unterscheiden von $M_{n,o}$, dem Molgewicht der Primärmoleküle, aus denen das Netzwerk entstanden ist), gibt $\frac{\varrho}{M_n}$ Mol/ml die Zahl der Brüche an, die das intakte Netzwerk unter Verminderung der Netzwerkkettendichte zur Bildung des nicht intakten Netzwerkes erleiden müßte (ϱ = Dichte). Mit dem Abbaufaktor des Netzwerkes a_c, der angibt, wieviel Netzwerkketten pro Bruch aus dem Netzwerk verschwinden, gilt für ein kettenendenhaltiges Netzwerk in Erweiterung von Gleichung (27):

$$N_g(\lambda) = N^i_{chem} + N^i_v(\lambda) - a_c \frac{\varrho}{M_n} \qquad (28)$$

Gleichung (28) entspricht bis auf den Faktor 2,3 im letzten Term der empirischen Gleichung von Mullins (siehe Gleichung 9 in (29)), wenn der Summand $0,78 \cdot 10^6$ des ersten Terms dieser Gleichung als Korrektur für die physikalische Vernetzung angesehen wird. Es läßt sich jedoch zeigen, daß der Faktor 2,3 bei Berücksichtigung des während der Peroxid-Vulkanisation stattfindenden Abbaus, wie von C.G. Moore und J. Scanlan nachgewiesen[74], etwa zu 1 wird.

Wird der Teil der Polymerkette, der sich zwischen zwei benachbarten chemischen Netzstellen erstreckt, gespalten, kann man annehmen, daß infolge mechanischer Relaxation der beiden entstehenden Kettenenden die physikalischen Netzstellen innerhalb dieses Teiles der Polymerkette ihre elastische Wirksamkeit verlieren. Somit können entsprechend dem Anteil der physikalischen Netzstellen an den chemischen Netzstellen pro Bruch einer chemischen Netzwerkkette zusätzlich physikalische Netzwerkketten aus dem Netzwerk verschwinden, im Mittel

$$\frac{N^i_v}{N^i_{chem}} \qquad (29);$$

wenn außer diesen physikalischen Netzwerkketten durch den Bruch einer chemischen Netzwerkkette c Netzwerkketten entfernt werden, verschwinden insgesamt

$$a_c = c + \frac{N^i_v}{N^i_{chem}} \qquad (30)$$

Netzwerkketten pro Bruch einer chemischen Netzwerkkette. a_c wird als Abbaufaktor des Netzwerkes, c als Abbaufaktor der "chemischen" Netzwerkkette bezeichnet.

Entsprechend Gleichung (5) (siehe Abschn. 2.2.3.) ist nun

$$(P_p)_o \cdot r = \frac{\varrho}{M_n} - \frac{\varrho}{M_{n,o}} \qquad (31)$$

$(P_p)_o$ = Anzahl Mol permanenter Brüche pro ml und pro Mrad

$M_{n,o}$; M_n = Zahlenmittelmolgewicht vor bzw. nach der Bestrahlung mit der Dosis r

$\frac{\varrho}{M_n}$ in Gleichung (28) ersetzt, führt schließlich mit

$$(N^i_{chem})_o \cdot r = N^i_{chem} \qquad (32)$$

zu:

$$N_g(\lambda) = \left[(N^i_{chem})_o - c(P_p)_o\right] \cdot r - c \cdot \frac{\varrho}{M_{n,o}} + N^i_v(\lambda) \cdot \left[1 - \frac{(P_p)_o}{(N^i_{chem})_o} - \frac{\varrho}{(N^i_{chem})_o \cdot r \cdot M_{n,o}}\right] \qquad (33)$$

Durch den Term $\frac{\varrho}{(N^i_{chem})_o \cdot r \cdot M_{n,o}}$ wird die Funktion $N_g(\lambda) = f(r)$ bei geringer Dosis nichtlinear, wie experimentell gefunden (siehe Abb. 20). Kurven dieser Tendenz erhielten ebenso Turner[75] 19) und Mullins[66]. Bei genügend hoher Dosis fällt dieser Term nicht mehr ins Gewicht und die Funktion $N_g(\lambda) = f(r)$ wird linear:

$$N_g(\lambda) = \left[(N^i_{chem})_o - c(P_p)_o\right] \cdot r - c \cdot \frac{\varrho}{M_{n,o}} + N^i_v(\lambda) \left[1 - \frac{(P_p)_o}{(N^i_{chem})_o}\right] \qquad (33a)$$

mit dem Ordinatenabschnitt

$$N_v^i(\lambda)\left[1 - \frac{(P_p)_o}{(N^i_{chem})_o}\right] - c \cdot \frac{\varrho}{M_{n,o}} \qquad (33b)$$

und der Steigung

$$(N^i_{chem})_o - c \cdot (P_p)_o \qquad (33c)$$

Mit $(P_p)_o = 0{,}024 \cdot 10^{-5}$ Mol/ml · Mrad und $(N^i_{chem})_o = 0{,}24 \cdot 10^{-5}$ Mol/ml · Mrad (aus der Sol-Gel-Analyse bei Annahme einer trifunktionellen Vernetzung) sowie mit

$\frac{\varrho}{M_{n,o}} = 0{,}2 \cdot 10^{-5}$ Mol/ml ($M_{n,o} = 480\,000$, $\varrho = 0{,}91$ g/cm^3) und der Annahme c = 1 erhält man mit Hilfe der Gleichung (33):

Tabelle 11
Abhängigkeit der physikalischen Netzwerkkettendichte N_v^i von der Dehnung λ bei einem intakten Netzwerk

λ	$N_v^i \cdot 10^5$ [Mol/ml]
1,0	7,2
1,5	5,5
2,0	4,5

Diese Werte sind in etwa vergleichbar mit Ergebnissen aus mechanischen Relaxationsversuchen von M. Hoffmann[70] und aus mechanisch-dynamischen Messungen von W. Pechhold und Mitarbeitern[73]. Man erkennt, daß durch eine Dehnung von 100% etwa die Hälfte der im ungedehnten Zustand vorhandenen "physikalischen" Netzwerkketten aus dem Netzwerk verschwinden.

Mit den oben angegebenen Werten einschließlich der Annahme c = 1 ist mit Hilfe von Gleichung (33) die in Abb. 20 eingezeichnete theoretische Kurve für $\lambda = 1$ berechnet worden. Die gute Übereinstimmung dieser Kurve mit der experimentell erhaltenen läßt den Schluß zu, daß cis-1.4-Polyisopren strahlenchemisch ausschließlich trifunktionell vernetzt wird und die zugrunde gelegten Theorien und Überlegungen quantitativ richtig sind. Die genauere Rechnung über die Steigung der Geraden $N_g = f(r)$ ($0{,}18 \cdot 10^{-5}$ Mol/ml · Mrad) ergibt mit Gleichung (33c) für $N^i_{chem})_o = 0.20 \cdot 10^{-5}$ Mol/ml · Mrad) und mit $(Z^i_3)_o = 0.16 \cdot 10\text{-}5$ Mol/ml · Mrad (aus $G^i_{z_3} = 1.65$)+) mit Hilfe von Gleichung (26) schließlich die Funktionalität $\frac{f}{2} = 1{,}3$, ein Wert, der vereinbar ist mit der Annahme einer trifunktionellen Vernetzung ($\frac{f}{2} = 1.5$), zumal in diesen die Fehler zweier Methoden (Sol-Gel-Analyse, Kraft-Dehnungsmessung) und die Unsicherheit in der Annahme c = 1 eingehen. Die beiden Methoden sind zwar nicht vollständig unabhängig voneinander zur Berechnung von $(N^i_{chem})_o$ und $(Z^i_3)_o$ verwendet worden, da zur Berechnung von $(N^i_{chem})_o$ die aus der Sol-Gel-Analyse erhaltene Ausbeute an permanenten Brüchen, $(P_p)_o$, notwendig ist; diese macht jedoch nur 10% der Ausbeute an Netzwerkketten aus und spielt daher für die Schlußfolgerungen eine untergeordnete Rolle.

Die Annahme c = 1 läßt sich nun in folgender Weise überprüfen: Wird eine konstant gedehnte Probe den energiereichen Strahlen ausgesetzt, beobachtet man einen von der gleichzeitigen Vernetzung unabhängigen, durch die Spaltung von Netzwerkketten hervorgerufenen Spannungsabfall (strahlenchemische Spannungsrelaxation).

Nach H. Yu[76] gilt für c = 1:

$$P^i_g = N^i_{chem}\left(\frac{N^i_{chem}}{N_{chem}} - 1\right) \qquad (34)$$

P^i_g ist die Molzahl pro ml der gesamten Brüche (temporäre und permanente), wenn der Spannungsrelaxationsversuch mit einem intakten Netzwerk einer Dichte an chemischen Netzwerkketten N^i_{chem} begonnen und bis zu einer Dichte N_{chem} weitergeführt wird.

Die Kraft f als Meßgröße wird über die Kautschukelastizitätsgleichung eingeführt:

$$f^i = (N^i_{chem} + N^i_v)\, A_o \cdot RT\,(\lambda - \lambda^{-2})$$

$$= \left(1 + \frac{N^i_v}{N^i_{chem}}\right) N^i_{chem} \cdot A_o \cdot RT\,(\lambda - \lambda^{-2}) \qquad (35)$$

Da der Abbaufaktor des Netzwerkes $a_c = 1 + \frac{N^i_v}{N^i_{chem}}$ bei genügend kleinen Umsätzen an Netzwerkkettenbrüchen als konstant angesehen werden kann und die Dehnung $\lambda = \lambda_r$ während des Relaxationsversuches konstant gehalten wird, erhält man:

$$\frac{N^i_{chem}}{N_{chem}} = \frac{f^i}{f} \qquad (36)$$

und die Gleichung (34) wird zu

$$P^i_g = N^i_{chem}\left(\frac{f^i}{f} - 1\right) \qquad (37)$$

Enthält das Netzwerk vor dem Versuch bereits Kettenenden, kann man so tun, als ob dieser Zustand des Netzwerkes - ausgehend vom intakten Netzwerk - in einem Spannungsrelaxationsversuch erreicht worden wäre. Wird dieser Zustand mit I bezeichnet, ist

$$P^I_g = N^i_{chem}\left(\frac{f^i}{f^I} - 1\right) \qquad (38)$$

+) Ergebnis der Sol-Gel-Analyse; s. Tabelle 10.

Für jeden anderen Zustand II ($f^I > f^{II}$) gilt die Gleichung entsprechend und die Differenz $P_g = P_g^{II} - P_g^{I}$ gibt den Gesamtabbau an, wenn der Spannungsrelaxationsversuch mit einem Netzwerk des Zustandes I begonnen wird:

$$P_g = N^i_{chem} \cdot f^i \left(\frac{1}{f^{II}} - \frac{1}{f^I}\right) \qquad (39)$$

Mit $f^i = \frac{N^i_g}{N^I_g} f^I$ wird

$$P_g = N^i_{chem} \cdot \frac{N^i_g}{N^I_g} \cdot \frac{f^I}{f^{II}} \left(\frac{}{} - 1\right) \qquad (40)$$

und da $P_g = (P_g)_o \cdot r$ ist, wird schließlich

$$\frac{f^I}{f^{II}} - 1 = \frac{N^I_g}{N^i_g \cdot N^i_{chem}} \cdot (P_g)_o \cdot r \qquad (41)$$

Die Auftragung von $\frac{f^I}{f^{II}} - 1$ gegen r sollte eine Gerade ergeben, aus deren Steigung $(P_g)_o$ errechnet werden kann. N_g wird vor dem Relaxationsversuch aus der Kraftdehnungsmessung bei $_r$ über die Kautschukelastizitätsgleichung ermittelt; $N^i_g = N^i_{chem} + N^i_v$, wobei N^i_{chem} aus der Sol-Gel-Analyse bei Annahme einer trifunktionellen Vernetzung und N^i_v, eine für jedes Polymer charakteristische Größe, auf die vorher beschriebene Weise erhalten wird.

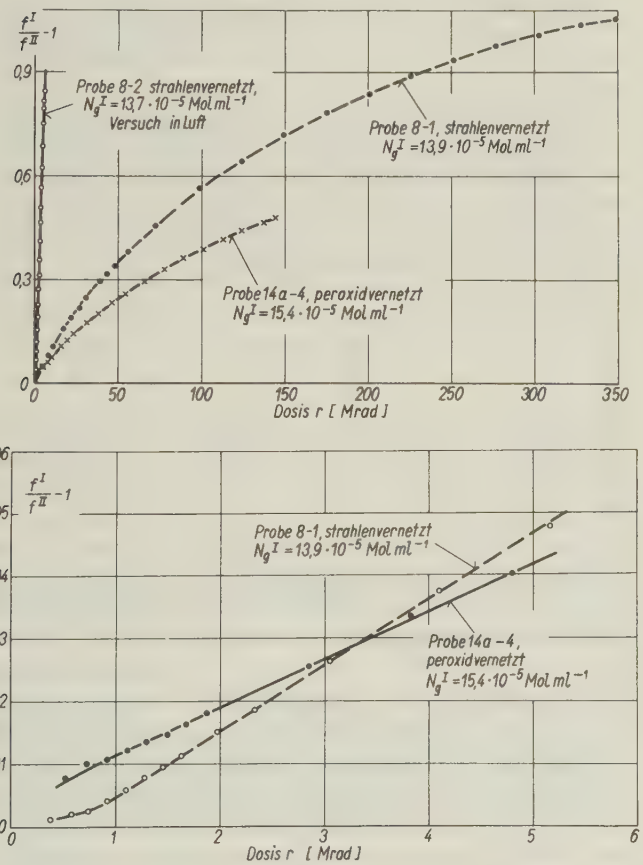
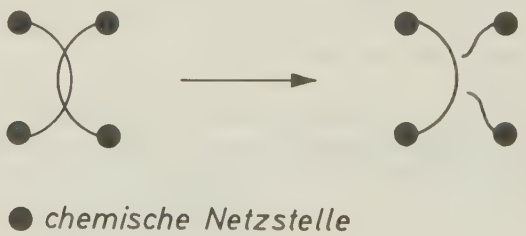


Abb. 21
oben: Strahlenchemischer Spannungsrelaxationsversuch; Ermittlung der Gesamtabbauausbeute $(P_g)_o$ mit Gleichung (41) durch Auftragung von
$\frac{f^I}{f^{II}} - 1$ gegen die Dosis r [Mrad]; Bestrahlung in Vakuum $< 10^{-2}$ mm Hg, Probe 8–2 in Luft, Dehnung λ_r 1,6 bis 1,7
unten: Kurve der Proben 8–1 und 14a–4 vergrößert herausgezeichnet

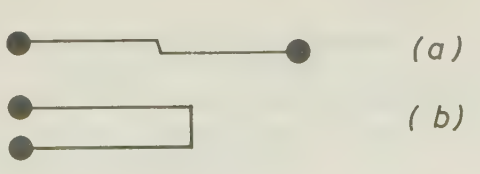
Typische Spannungsrelaxationskurven zeigt Abb. 21. Der erwartete lineare Zusammenhang wird jedoch nur bis zu einer Dosis von etwa 5 Mrad erhalten. Entsprechendes stellten Yu und Wall bei einem Äthylen-Propylen-Kautschuk fest[77]. Bei dieses Dosis ist der Umsatz etwa 6 %, so daß hohe Anforderungen an die Genauigkeit der Messung des Kraftabfalls zu stellen sind. Die Ergebnisse faßt Tabelle 12 zusammen.

Die letzte Spalte der Tabelle 12 zeigt die gute Übereinstimmung der aus dem Spannungsrelaxationsversuch und der Sol-Gel-Analyse bei Annahme einer trifunktionellen Vernetzung erhaltenen Gesamtabbauausbeuten, wiederum eine Bestätigung der strahlenchemischen, trifunktionellen Vernetzung von cis-1.4-Polyisopren und der Richtigkeit der der Auswertung des Spannungsrelaxationsversuchs zugrunde gelegten Gleichung (41) einschließlich der Annahme c = 1.

Dieses Ergebnis enthält einen Hinweis auf die Struktur der physikalischen Netzstellen: Die Auffassung, daß diese aus einer Molekülverhakung tetrafunktionellen Charakters bestehen, läßt sich nicht mit der Annahme c = 1 vereinbaren. Bei Bruch einer an solch einer physikalischen Netzstelle angrenzenden Netzwerkkette würden außer der physikalischen Netzstelle 1,5 chemische Netzwerkketten ihre elastische Wirksamkeit verlieren (c = 1,5), da außer einer chemischen Netzwerkkette der nicht gespaltene Teil der Verhakung im Mittel doppelt so lang wird und damit die Hälfte seiner elastischen Wirksamkeit verliert:



Vielmehr ist es leichter zu verstehen, daß eine physikalische Netzstelle z. B. aus einem Jog-Paar (a) (parallel angeordneten 2g3-Kinken) oder einer Molekülfalte (b) nach W. Pechhold und Mitarbeitern[73] jeweils mit difunktionellem Charakter besteht:



Probe	$M_{n,g}$	Vorbehandlung Dosis r	λ_r	λ_r^{-1}	$N_g^l(\lambda_r)\cdot 10^5$ [Mol · ml^{-1}]	N^i_{chem} berechnet mit $f^{II}=3$ aus Sol-Gel-Analyse [Mol · ml^{-1}]	$N^i(\lambda_r)\cdot 10^5$ [Mol · ml^{-1}]	$N_g^l(\lambda_r)$ $=N^i_{chem}+N^i_v(\lambda_r)$ [Mol · ml^{-1}]	Steigung $\frac{f^I}{f^{II}}-1$ / r ($r \leq$ Mrad)	Gesamtabbauausbeute $(P_g)_o\cdot 10^5$ [Mol · ml^{-1} Mrad^{-1}]	G_g(Spannungsrel.) [Anzahl/100 ev]	G_g(Spannungsrel.) / G_g(Sol-Gel, f=3)
8-1	225000	40,3	1,57	0,64	13,9	9,7	6,0	15,7	0,0104	0,11	1,19	1,11
8-2	225000	40,3	1,68	0,60	13,7	9,7	5,8	15,5	0,1500	1,65	17,3	-
8-3	225000	40,4	1,67	0,60	13,7	9,7	5,8	15,5	0,0115	0,13	1,33	1,24
8-4												
1,2-Benz-anthracen[2]	225000	40,4	1,58	0,63	13,2	9,1	6,0	15,7	0,0946	0,10	1,00	0,94
8-5												
1,2-Benz-anthracen[2]	225000	40,3	1,59	0,63	13,3	9,7	6,0	15,7	0,0106	0,11	1,12	1,05
18-5	482000	43,0	1,72	0,58	14,0	10,3	5,7	16,0	0,0093	0,11	1,14	1,02
14a-3	225000	mit 5% DCP vernetzt	1,70	0,59	13,6	11,3[3]	5,8	17,1	0,00765	0,10	1,00	0,94
14a-4	225000	mit 5% DCP vernetzt	1,76	0,57	13,4	11,3[3]	5,7	17,0	0,00765	0,10	1,00	0,94

1) Strahlenchemischer Relaxationsversuch unter Luft durchgeführt

2) Nach der Vorbehandlung eingequollen

3) Mit Hilfe von Gleichung (33a) berechnet aus Kraft-Dehnungsdaten unter Verwendung des Ergebnisses von C.G. Moore, J. Scanlan[74] sowie von G.M. Bristow[78], daß während der Vulkanisation 10% der Netzwerkketten wieder abgebaut werden.

Tabelle 12
Strahlenchemische Spannungsrelaxation
cis-1.4-Polyisopren [$\rho = 0{,}91$ g ml^{-1}]
Co-60-Gammabestrahlung im Vakuum von $< 10^{-2}$ mm Hg

D.T. Turner erhielt für G_g einen erheblich niedrigeren Wert von 0.2[20) 75) 66)]; offenbar hat dieser u.a. einen zu großen Dosisbereich bei der Auswertung herangezogen, so daß die trifunktionelle Vernetzung für untergeordnet gehalten werden mußte.

Der Versuch in Luft, bei dem die Probe mit hoher Ausbeute permanent abgebaut wird ($G_g = 17{,}3$), zeigt die von der Theorie geforderte lineare Abhängigkeit der Funktion $\frac{f^I}{f^{II}} - 1 = f(r)$ bis zu hohen Umsätzen ($\approx 50\%$), während bei überwiegender Vernetzung und einer Dosis > 5 Mrad gegen die Abszisse geneigte Kurven erhalten werden. Dies ist verständlich, da durch die mit dem Abbau einhergehende Vernetzung die ursprüngliche, chemische Netzwerkkette immer mehr fixiert und ihr Abbaufaktor $c < 1$ wird (1 Bruch erzeugt etwa 3 chemische Netzwerkketten!).

Besonderes Interesse verdient die Feststellung, daß die Gesamtabbauausbeute des strahlenchemischen Netzwerkes mit der des Peroxidnetzwerkes übereinstimmt. Da dieses als tetrafunktionell angesehen werden kann [67) 74)], läßt sich bei kleinen Umsätzen verallgemeinernd daraus schließen, daß unabhängig von der Funktionalität pro Bruch jeweils nur eine "chemische" Netzwerkkette aus dem Netzwerk verschwindet oder bei der Bildung hinzukommt:

Bildung einer

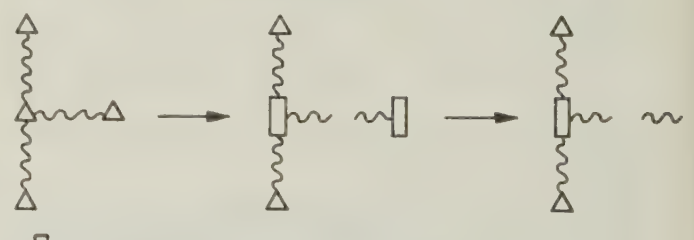
f ⟵ f - 1

Abbau einer

"chemischen" Netzwerkkette

f = 0,1,2,3,4,... = Funktionalität der "chemischen" Netzstelle

Im trifunktionellen Netzwerk werden z.B. durch den Bruch einer chemischen Netzwerkkette die angrenzenden Netzstellen difunktionell; dies wird dann verständlich, wenn angenommen wird, daß das entstehende Kettenende (long-chain-branch) für die zugehörige Netzwerkkette eine derartige sterische Hinderung bedeutet, daß diese "Netzwerkkette mit Langkettenverzweigung" die elastische Wirksamkeit zweier Netzwerkketten entfaltet. Das Kettenende ist somit als monofunktionelle Netzstelle aufzufassen. Hier läßt sich verstehen, daß in ähnlicher Weise 2g3-Kinken als physikalische Netzstellen wirken können. Ein weiterer Bruch des Kettenendes führt schließlich zur "afunktionellen Netzstelle":



△,▯ = tri - bzw. difunktionelle - ∿ = afunktionelle Netzstelle

▯∿ = monofunktionelle -

Bei einer Dosis < 5 Mrad sind die Unterschiede der Kurven des peroxidischen und des strahlenchemischen Netzwerkes entsprechend Gleichung (41) im wesentlichen auf die Unterschiede im Wert von N^i_{chem} zurückzuführen (siehe Abb. 21 unten); bei höherer Dosis jedoch lassen sich die erheblichen Unterschiede im Kurvenverlauf offenbar nur dadurch erklären, daß die Ausgangsnetzwerke sich in der Struktur ihrer Netzstellen unterscheiden.

Die Ermittlung der Abnahme des spezifischen Volumens V_{sp} (oder der Zunahme der Dichte) pro Netzstelle stellt eine weitere, mittelbare Möglichkeit zur Bestimmung der Funktionalität der Netzstellen dar. Das Experiment ergibt zunächst

die Abhängigkeit von V_{sp} von der Bestrahlungsdosis, der die Netzwerkkettendichte proportional ist.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 22 aufgetragen. Die geringe Änderung des spezifischen Volumens (etwa - 1% bei einer Dosis bis zu 200 Mrad) erforderte eine exakte Messung.

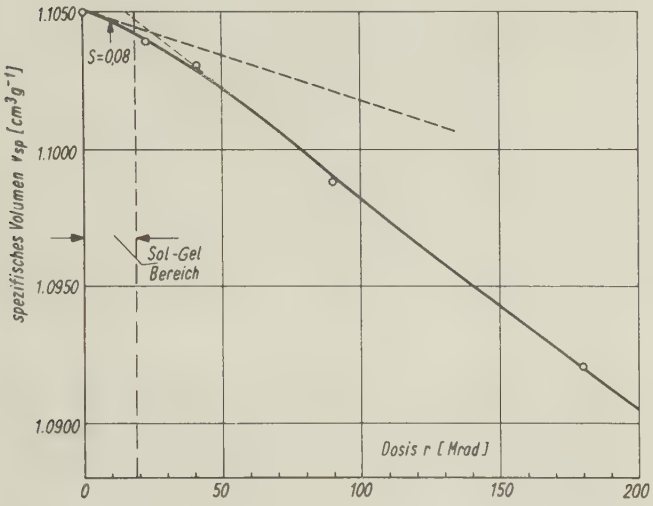


Abb. 22
Abhängigkeit des spezifischen Volumens V_{sp} (bei 19,0°C) von der Bestrahlungsdosis

Nun läßt sich mit Hilfe der aus Kraft-Dehnungsmessungen bekannten Netzwerkkettenausbeute die Volumenabnahme pro Netzwerkkette errechnen, daraus schließlich unter Vorgabe der Funktionalität f = 3 und f = 4 mit Gleichung (26) die Volumenabnahme pro Netzstelle. Durch Vergleich mit aus Bindungsinkrementen für das Molvolumen[79] errechneten Werten läßt sich nun entscheiden, welche der beiden vorgegebenen Funktionalitäten als richtig angesehen werden kann.

Da die Bindungsinkremente für niedermolekulare Alkane einer Kohlenstoffzahl n $\leq$ 8 aufgestellt wurden, ist die Annahme notwendig, daß jene auch für teillösliche, hochmolekulare Kohlenwasserstoffe gültig sind. Folgerichtig wird der experimentellen Ermittlung der Volumenabnahme pro Netzstelle die Änderung des spezifischen Volumens in der ersten Hälfte des Sol-Gel-Bereiches (0-10 Mrad) zugrunde gelegt. Wie aus Abb. 22 zu entnehmen ist, ist diese Änderung im Gel-Bereich (20-200 Mrad), in dem ein vollständig unlösliches Netzwerk vorliegt, etwa 2,5 mal so groß (58 $Å^3$/Netzwerkkette). Für diesen Bereich sind die Ergebnisse in Übereinstimmung mit denen von P. Mason[80].

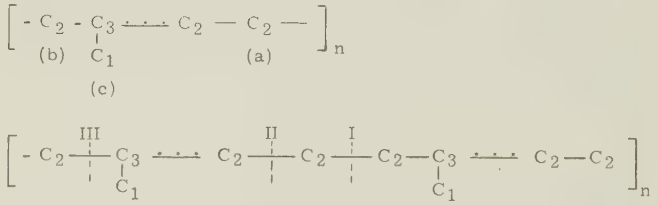
Infolge des mit der strahlenchemischen Vernetzung einhergehenden, permanenten Abbaus, der nur mit der Sol-Gel-Analyse zu erfassen ist, werden Kettenenden gebildet. Diese führen nach M. L. Miller (siehe Seite 297 von [53]) mehr freies Volumen pro Kettenende in das Netzwerk ein als eine trifunktionelle Netzstelle entfernt. Mit der Sol-Gel-Analyse wird bei Annahme einer tetrafunktionellen Vernetzung praktisch kein permanenter Abbau festgestellt, bei Annahme einer trifunktionellen Vernetzung werden jedoch pro 100 Netzstellen etwa 15 Netzwerkketten permanent gespalten (siehe Tabelle 10).

Nun ist andererseits an der Volumenabnahme pro Netzstelle zu 1/3 das "freie" und zu 2/3 das "besetzte" Volumen entsprechend der Freien-Volumen-Theorie beteiligt[80]. Sieht man den Anteil des "besetzten" Volumens an der Volumenzunahme/Kettenende als gering an, wird schätzungsweise pro Bruch, der zwei Kettenenden bildet, die Volumenabnahme pro Netzstelle kompensiert, so daß diese um etwa 15% unterschätzt wird. Dieser geringe Einfluß des Abbaus wird jedoch nicht berücksichtigt, da die für die Berechnung der Volumenabnahme pro Netzstelle notwendige anfängliche Steigung der Kurve $V_{sp} = f(r)$ (siehe Abb. 22) ohnehin nur als grob geschätzter, oberster Grenzwert angegeben werden kann.

Mit einer Steigung von $\leqq 0.000032\ cm^3 g^{-1}$ Mrad^{-1} und mit $(N^i_{chem})_o = 0.20 \cdot 10^{-5}$ Mol ml^{-1} Mrad^{-1} erhält man für die Abnahme des Volumens 24 $Å^3$ pro Netzwerkkette und daraus für f = 3 $\leqq$ 36 $Å^3$/Netzstelle und für f = 4 $\leqq$ 48 $Å^3$/Netzstelle.

Aus den Bindungsinkrementen ist die Volumenabnahme pro Netzstelle andererseits in folgender Weise ermittelt worden:

Da die Doppelbindung der cis-1.4-Polyisopren-Monomereinheit sich nicht am Vernetzungsprozeß beteiligt, sind folgende Reaktionsmöglichkeiten zu berücksichtigen (die Zahlen an den Kohlenstoffatomen geben an, ob das betreffende Atom primär, sekundär oder tertiär ist; die Doppelbindung wird dabei als Einfachbindung gerechnet):



Die durch Bildung einer trifunktionellen Netzstelle verursachte Volumenabnahme, z.B. infolge Reaktion eines Kettenendes des Bruches der Bindung I mit Kohlenstoffatom a, kurz Reaktion I - a, errechnete sich nach

$$V_{I-a} = -2{,}5\ V_{22} + 3\ V_{23} \qquad (42)$$

z.B. V_{23} = Bindungsinkrement des Molvolumens der C-C-Bindung zwischen einem sekundären und tertiären Kohlenstoff-Atom $C_3 - C_2$, tabelliert in Tabelle 2 auf Seite 77 von [79] in ml/Mol.

Der Bruch der Bindung III ergibt jeweils 2 Netzstellen verschiedener Volumenabnahmen. Reaktion I - a ist als die wahrscheinlichste anzusehen (siehe Abschn. 6). Die folgende Tabelle faßt die Berechnungen zusammen.

Tabelle 13
Abnahme des Volumens in $Å^3$ pro Netzstelle berechnet aus Bindungsinkrementen [115] für eine trifunktionelle Vernetzung für eine tetrafunktionelle Vernetzung

für eine trifunktionelle Vernetzung

I - a II - a		I - b II - b		I - c II - c	
34		38		32	
III - a/1	III - a/2	III - b/1	III - b/2	III - c/1	III - c/2
26	46	30	40	24	32

für eine tetrafunktionelle Vernetzung

a - a	a - b	a - c
72	76	67
b - b	b - c	c - c
80	70	66

Der über die Bestimmung des spezifischen Volumens erhaltene Wert für $f = 3 \leq 36\ A^3$ ist in guter Übereinstimmung mit den aus Bindungsinkrementen für eine trifunktionelle Vernetzung.

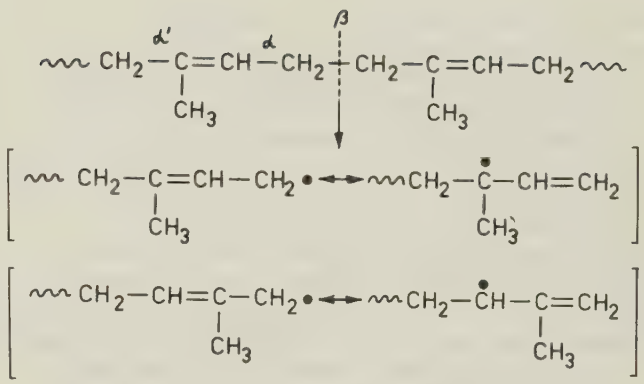
Somit ist erneut gezeigt, daß cis-1.4-Polyisopren strahlenchemisch trifunktionell vernetzt wird.

Der Mechanismus der strahlenchemischen Vernetzung von cis-1.4-Polyisopren wurde insbesondere von D.T.Turner[75)66)16)19)24)] sowie von J.F.Pestaner und R.Y.Yahiku[133)] diskutiert. Turner ging von einer tetrafunktionellen Vernetzung aus, da er auf Grund seiner Chemospannungsrelaxations-Experimente dem temporären Abbau nur untergeordnete Bedeutung zumaß.

Im Gegensatz dazu wurde nun in dieser Arbeit nachgewiesen, daß cis-1.4-Polyisopren trifunktionell vernetzt wird und infolgedessen der Vernetzungsprozeß aus zwei Schritten besteht:

1. Unimolekularer Bruch einer C-C-Bindung der Polymerhauptkette
2. Weiterreaktion der entstehenden Kettenenden mit den intakten Polymerketten.

Die primär absorbierte Strahlenenergie kann über größere Bereiche der Polymermolekel wandern; die angeregte Molekel geht im allgemeinen durch innere Umwandlung in das unterste Anregungsniveau hoher Schwingungsenergie über, aus dem die C-C-Bindungen geringerer Bindungsstärke bevorzugt zerfallen. Der Abbau ist demzufolge als nichtstatistischer Prozeß anzusehen (siehe [81] S. 112 und 122). Dieser Mechanismus des Zerfalls wird dadurch bestätigt, daß die Bruchstücke aus der Radiolyse von Kohlenwasserstoffen weitgehend mit den Produkten der pyrolytischen Zersetzung übereinstimmen; diese führt bei cis-1.4-Polyisopren im wesentlichen zu monomerem Isopren oder zu Substanzen, die ein Vielfaches der Isopren-Einheit enthalten. Daraus ergibt sich, daß die schwächste Stelle der cis-1.4-Polyisopren-Molekel die C-C-Bindung in β-Stellung zur Doppelbindung ist, wie bereits 1924 von H.Staudinger gefunden. Dieser Befund wurde von diesem 1941 als Doppelbindungsregel (Allylgruppierungsregel) für ungesättigte Kohlenwasserstoffe verallgemeinert (siehe [82] Seite 53 ff und Seite 249). Es ist zu folgern, daß cis-1.4-Polyisopren strahlenchemisch in gleicher Weise gespalten wird:



Von den Kohlenwasserstoff-Polymeren nimmt die C-C-Bindung in β-Stellung des cis-1.4-Polyisoprens insofern eine Sonderstellung ein, weil beide Bruchstücke der Hauptkette des Makromoleküls endständige, mesomeriefähige, daher relativ stabile Allyl-Makroradikale sind und der Bruch demzufolge energetisch begünstigt ist.

Bei cis-1.4-Polyisopren konnten diese Makroradikale durch ESR-Messung bisher nicht identifiziert werden[83)]; sie sind jedoch bei Polyäthylen, Polypropylen und Polyvinylchlorid nachgewiesen worden[84)].

Da der Abbau ein "molekularer" Prozeß im Primärstadium der Radiolyse ist, sollte die Gesamtabbau-Ausbeute G_g weder durch Radikalfänger noch durch die Temperatur beeinflußbar sein; dies ist in der Tat der Fall, wie Tabelle 14 zeigt. Die ohne Radikalfänger erzielten Ausbeuten stimmen mit denen dieser Arbeit gut überein (siehe Tabelle 10).

Zum zweiten Schritt der trifunktionellen Vernetzungsreaktion bieten sich die in hoher Konzentration vorliegenden Doppelbindungen des cis-1.4-Polyisopren-Moleküls an. C.G.Moore und W.F. Watson haben jedoch auf Grund von Ergebnissen mit niedermolekularen Olefinen nachgewiesen, daß Kohlenstoff-Radikale praktisch nicht mit Dop-

Tabelle 14
Mastizierter, gereinigter Naturkautschuk
Strahlenchemische Ausbeuten [Anzahl pro 100 eV] berechnet nach Sol-Gel-Werten (den entsprechenden grafischen Darstellungen entnommen) von D. T. Turner [24) 66)] für eine trifunktionelle Vernetzung

	G^i_{z3}	G_t	G_p	G_g	α
$M_{n,o}$ = 340 000					
ohne Radikalfänger	1,8	0,9	0,3	1,2	0,75
mit 25 · 10^{-5} Mol/ml (2,7 Gew. %) Nitrobenzol	1,3	0,7	0,5	1,2	0,55
$M_{n,o}$ = 134 000					
Bestrahlung bei					
- 196°C	1,8	0,9	0,4	1,3	0,70
+ 25°C	~ 1	1,0	0,2	1,2	0,85

+) den entsprechenden grafischen Darstellungen entnommen.

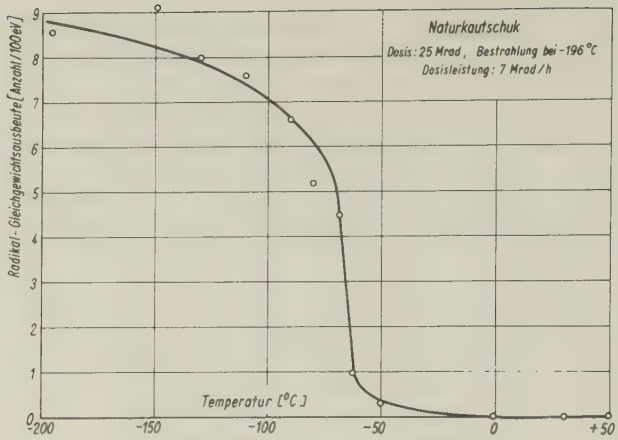


Abb. 23
Abhängigkeit der strahlenchemischen Radikal-Gleichgewichtsausbeute von der Temperatur nach ESR-Messungen von Kuzminski et al. [83)] (Bestrahlung bei −196°C, Dosis 25 Mrad, Dosisleistung 7 Mrad/h)

pelbindungen reagieren[75)]. Insbesondere wird dies auf das relativ stabile Allyl-Makroradikal zutreffen, so daß als weitere Möglichkeit für die Vernetzungsreaktion die Radikalkombination angenommen werden kann: ein endständiges Allyl-Makroradikal diffundiert infolge seiner relativ großen Beweglichkeit zu einem seitenständigen, bei Raumtemperatur praktisch unbeweglichen Makroradikal und bildet eine trifunktionelle Netzstelle. So ist es nicht mehr notwendig, zur Erklärung des Mechanismus der Vernetzung eine Energieübertragung oder sog. H-Abstraktionsprozesse anzunehmen. (Molekulare Prozesse sind von vornherein auszuschließen, da die trifunktionelle Vernetzung in zwei Schritten erfolgt.) Gemessen an den strahlenchemischen Primärprozessen ist die Radikalkombination als relativ langsamer, von der Diffusion der endständigen Allyl-Makroradikale kontrollierter Vorgang anzusehen. Dies konnte Geymer bei Polypropylen experimentell zeigen[85)].

Die Bedeutung der Beweglichkeit der endständigen Allyl-Makroradikale für den Vernetzungsprozeß wird durch ESR-Messungen von Kuzminski et al.[83)] unterstrichen. Abb. 23 verdeutlicht, daß ausgehend von einer Temperatur von -196°C, bei der nahezu alle gebildeten Radikale eingefroren sind, mit dem Erreichen der Einfriertemperatur, d.h. mit dem Auftauen der Kettenbewegung, ein erheblicher Abfall der Radikalkonzentration um etwa 4 Radikale/100 eV verbunden ist; entsprechend der mit der Sol-Gel-Analyse erhaltenen Ausbeute an trifunktionellen Netzstellen (G^i_{z3} = 1,65) sollte man erwarten, daß pro 100 eV 2 · 1,65 = 3,3 Radikale verschwinden. Die gute Übereinstimmung der Werte läßt den Schluß zu, daß die Folge des raschen Verschwindens der Radikale die Vernetzung durch Radikalkombination ist.

Die bei einer Radikalkombination mögliche Disproportionierung ist von untergeordneter Bedeutung, da sie zur Bildung von Trien führt und dieses nur in vernachlässigbar geringer Ausbeute (G ≈ 0.03) entsteht[17) 75)].

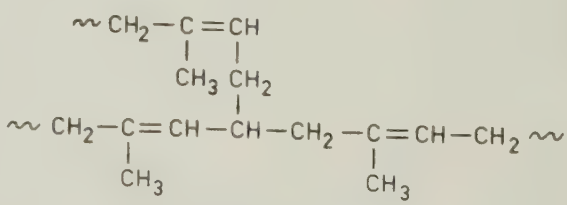
Wird nun angenommen, daß die Hauptkette ausschließlich in der C-C-Bindung in β-Stellung gespalten wird, kann die Ursache des permanenten Abbaus die Absättigung der endständigen Allyl-Makroradikale mit niedermolekularen Radikalen (z.B. H˙) sein.

Die seitenständigen Allyl-Makroradikale entstehen durch Abspaltung von α-Methylen-Wasserstoffatomen; die Aktivierungsenergie dieser Reaktion ist gegenüber anderen H-Atomen in Kohlenwasserstoffen signifikant erniedrigt[86)]. Hier nimmt das cis-1.4-Polyisopren-Molekül wiederum eine Sonderstellung ein, da es vier α-Methylenwasserstoffe in der Monomereinheit enthält.

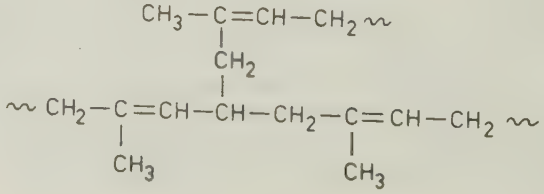
Eine weitere Möglichkeit zur Bildung der Allyl-Struktur ist die Abspaltung eines H-Atoms von der Methylgruppe; es konnte jedoch nachgewiesen werden, daß H-Atome an primären C-Atomen besonders schwer abgespalten werden[81)]. Gleiches ist für die H-Atome an der Doppelbindung anzunehmen.

Je 2 endständige und seitenständige Allyl-Makroradikale verschiedener Struktur können nun zu 4 trifunktionellen Netzstellen verschiedener Anordnung kombinieren:

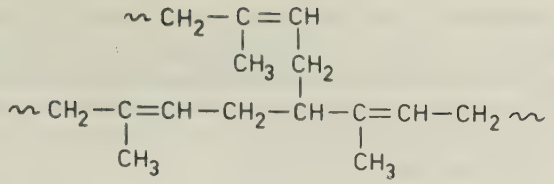
I



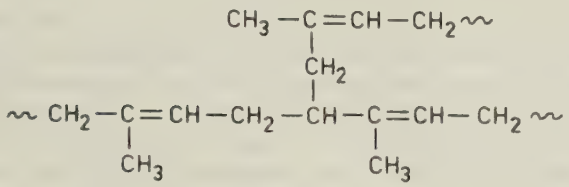
II



III



IV



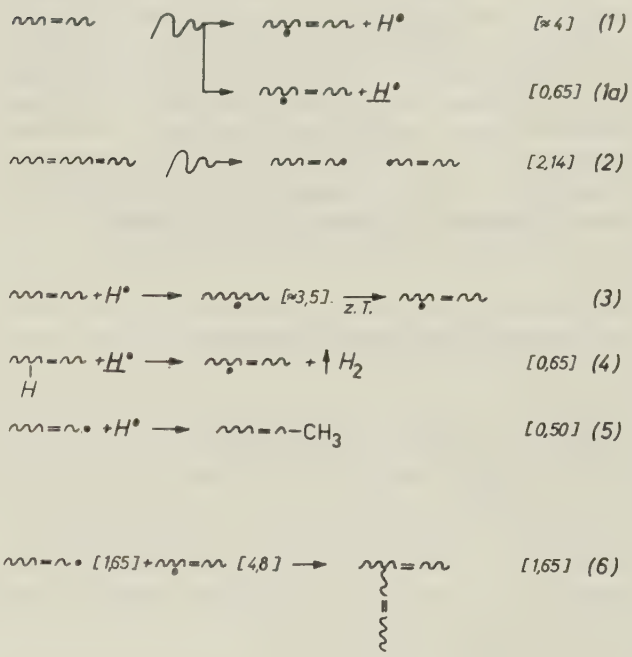
Die Ausbeute der seitenständigen Allyl-Makroradikale läßt sich nicht unmittelbar aus der Wasserstoff-Ausbeute herleiten, da ein Teil der Wasserstoff-Atome, die thermischen oder thermalisierten, sehr rasch und vollständig mit den Doppelbindungen reagiert und somit sich der Analyse entzieht; so kommt es, daß gesättigte Kohlenwasserstoff-Verbindungen bei der Radiolyse etwa 4 mal mehr Wasserstoff entwickeln als ungesättigte. Die dem cis-1.4-Polyisopren ähnliche und gesättigte Verbindung ist Polypropylen, bei dem die H_2-Ausbeute 2,7 beträgt[87]. Die Differenz dieses Wertes zur H_2-Ausbeute bei cis-1.4-Polyisopren ($G = 0,65$)[75] von etwa 2 entspricht der Ausbeute an Wasserstoff, der mit den Doppelbindungen reagiert, so daß - grob geschätzt - die Ausbeute der so entstehenden, seitenständigen Allylradikale mit $G \approx 4$ anzusetzen ist. Mit etwa dieser Ausbeute verschwinden auch nach D. T. Turner die Doppelbindungen ($G \approx 6$ gemessen am Hexaisopren Squalen[75]).

Der bei der Radiolyse von cis-1.4-Polyisopren faßbare Wasserstoff kann entweder in einer molekularen Reaktion unter Bildung von Doppelbindungen oder über heiße Wasserstoff-Atome entstehen[81]. Da die Bildung der Doppelbindungen zum Trien führen würde, dieses jedoch in sehr geringer Ausbeute entsteht[71) 75], wird offenbar der faßbare Wasserstoff ausschließlich über die Reaktion heißer Wasserstoff-Atome mit Wasserstoff-Atomen des Polymers gebildet. Diese Überlegungen lassen erkennen, daß der Versuch wenig erfolgversprechend ist, die Wasserstoffausbeute mit der Vernetzungsausbeute zu verknüpfen, wie man es bisweilen in der Literatur findet.

Die Wirkung eines Radikalfängers läßt sich hier so verstehen, daß dieser in einer üblichen, diffusionskontrollierten Reaktion in Konkurrenz mit der Vernetzungsreaktion tritt; Nitrobenzol verhindert so in einer Konzentration von $25 \cdot 10^{-5}$ Mol/ml die Bildung von etwa 30% der Netzstellen (siehe Tabelle 14).

Gemessen an den Konzentrationen der seiten- und endständigen Allyl-Makroradikale ($G \approx 5 \mathrel{\hat{=}} 0,5 \cdot 10^{-5}$ Mol/ml Mrad bzw. $G = 2,14 \mathrel{\hat{=}} 0.2.10^{-5}$ Mol/ml Mrad) befindet sich der Radikalfänger trotz seiner Konzentration in großem Überschuß (molekulare Lösung vorausgesetzt), so daß zur Erklärung seiner Schutzwirkung die Annahme einer Energieleitung oder eine Lokalisation der Energie auf den Radikalfänger nicht notwendig ist.

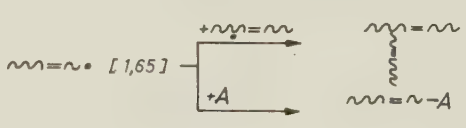
Die Einzelreaktionen sind im Folgenden zusammengestellt:

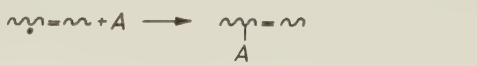


= intaktes cis-1,4-Polyisopren
= seitenständiges -
= endständiges Allyl-Makroradikal
= Alkyl-Makroradikal
$\underline{H}^{\bullet}$ = heißes Wasserstoff-Atom
$H^{\bullet}$ = thermisches oder thermalisiertes Wasserstoff-Atom

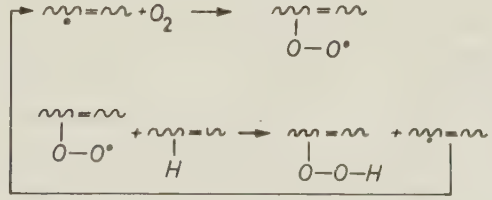
[ ] G-Werte

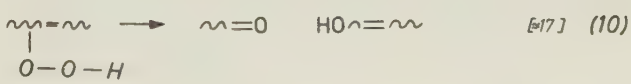
In Gegenwart eines Radikalfängers A:





In Gegenwart von Sauerstoff:





Die Reaktionen (1) und (2) liefern die Primärprodukte der Strahleneinwirkung, wobei Reaktion (2) den der Messung zugänglichen Gesamtabbau wiedergibt; alle übrigen Reaktionen sind Sekundärstadien der Radiolyse. Die teilweise Umlagerung des durch Anlagerung eines thermischen Wasserstoffs an die Doppelbindung entstehenden Alkyl-Radikals in ein Allylradikal bei Raumtemperatur ist von Deffner[88] beobachtet worden (Reaktion (3)). Die Bildung des faßbaren Wasserstoffs über heiße H-Atome beschreibt Reaktion (4), während Reaktion (5) und (6) schließlich den permanenten Abbau bzw. die trifunktionelle Vernetzung wiedergeben. Reaktion (7) beschreibt die Desaktivierung der Allyl-Makroradikale durch den Radikalfänger.

Zur Erklärung der hohen Ausbeute an permanenten Brüchen (Reaktion (10)) kann der für die thermo-oxidative Spaltung von cis-1.4-Polyisopren gesicherte Kettenreaktionsmechanismus[66] (degeneriert verzweigte Kette) herangezogen werden, wobei Carboxyl-Gruppen IR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnten. Die Kettenauslösung bewirkt Reaktion (1) und (3).

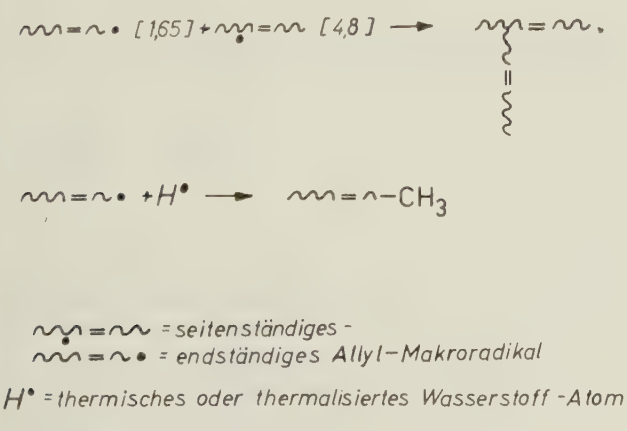
Da angenommen werden kann, daß die Wasserstoff-Atome auch bei -196°C reaktionsfähig bleiben und rasch weiterreagieren, die Makroradikale jedoch so unbeweglich sind, daß sie als eingefrorene Radikale gelten können, errechnet sich aus Reaktion (1) bis (5) die Ausbeute der Makroradikale zu $G \approx 10$, ein Ergebnis, das in guter Übereinstimmung mit dem aus ESR-Messungen erhaltenen von Kuzminski et al.[83] ($G \approx 9$; siehe Abb. 23) ist.

Zur Beschreibung eines amorphen Polymernetzwerkes wird der Begriff "Funktionalität f" definiert; dieser verknüpft für $f \geq 2$ und ein intaktes Netzwerk die Netzwerkkettendichte N^i mit der Netzstellendichte Z^i über die Beziehung

$$N^i = \frac{f}{2} Z^i$$

Durch Anwendung verschiedener Methoden (Sol-Gel-Analyse, Kraft-Dehnungsmessung in Verbindung mit der Theorie der Entropieelastizität, strahlenchemische Spannungsrelaxation, Dichte) und Vergleich sowie Verknüpfung der Ergebnisse, wird mit Hilfe der oben angegebenen Beziehung der Nachweis erbracht, daß cis-1.4-Polyisopren unter der Einwirkung von Co-60-Gammastrahlen ausschließlich trifunktionell vernetzt, wobei auf 6 Netzstellen 1 permanenter Bruch entfällt. In einer anderen Arbeit wurde diese Art der Vernetzung über Betrachtungen mit der Vielfach-Netzwerktheorie bereits als wahrscheinlich angesehen[89].

Folgender Mechanismus der Vernetzung und des permanenten Abbaus wird vorgeschlagen:



In einem molekularen Prozeß wird im 1. Reaktionsschritt die Hauptkette gespalten und ein endständiges Allyl-Makroradikal mit relativ hoher Beweglichkeit gebildet. Dieses kombiniert im Sekundärstadium der Radiolyse in einer relativ langsamen Reaktion mit einem durch Wasserstoff-Abspaltung entstehenden, praktisch unbeweglichen, seitenständigen Allyl-Makroradikal unter Bildung einer trifunktionellen Netzstelle. Ein Teil der endständigen Allyl-Makroradikale wird durch Wasserstoffatome oder andere niedermolekulare Spaltprodukte desaktiviert (permanenter Abbau).

Der Mechanismus der Vernetzung erfordert nicht - wie im Falle der üblicherweise angenommenen tetrafunktionellen Vernetzung (Kombination zweier unbeweglicher, seitenständiger Makroradikale) - die Annahme einer Energieleitung oder eines H-Abstraktionsprozesses.

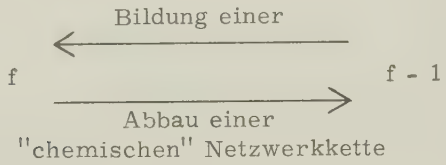
Die ermittelten Ausbeuten stehen in etwa in Einklang mit aus ESR-Messungen von Kuzminski et al. erhaltenen Radikal-Ausbeuten, eine erneute Bestätigung des radikalen Charakters strahlenchemischer Reaktionen in Polymeren.

In das detaillierte Reaktionsschema ist der Einfluß von Sauerstoff und Radikalfängern einbezogen worden.

Abschätzende Betrachtungen mit Ergebnissen an anderen Polymeren[77) 85)] lassen offenbar den Schluß zu, daß Kohlenwasserstoff-Polymere allgemein trifunktionell unter Einwirkung energiereicher Strahlen vernetzt werden und die überwiegend vernetzenden von den überwiegend abbauenden Polymeren sich insofern unterscheiden, als mehr bzw. weniger als 25 % der endständigen Makroradikale mit der Hauptkette kombinieren (siehe Abschn. 2.2.5.).

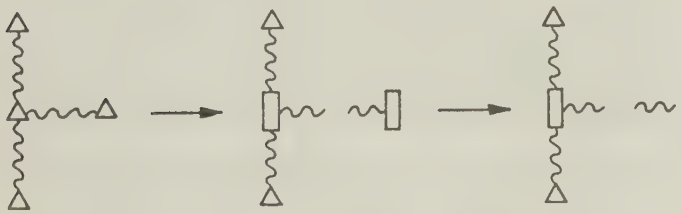
Der Vergleich der Gesamtabbauausbeute aus Spannungsrelaxationsmessungen mit der aus der Sol-Gel-Analyse ergibt übereinstimmende Ergebnisse, wenn angenommen wird, daß pro Bruch einer Netzwerkkette gerade eine chemische Netzwerkkette (Abbaufaktor c = 1) einschließlich der angrenzenden physikalischen Netzstellen ihre elastische Wirksamkeit verlieren. Daraus läßt sich schließen, daß eine physikalische Netzstelle offenbar nicht aus einer tetrafunktionellen Verhakung, sondern aus einer difunktionellen 2g3-Kinke (als Teil eines Jog-Paares) oder einer Molekülfalte bestehen kann.

Der Vergleich der Ergebnisse vom peroxidischen, tetrafunktionellen Netzwerk mit denen vom strahlenchemischen, trifunktionellen Netzwerk führt zur Verallgemeinerung bei geringen Umsätzen:



f = 0, 1, 2, 3, 4, ... = Funktionalität der "chemischen" Netzstelle

Hervorzuheben ist die Bildung einer difunktionellen Netzstelle infolge Bruches einer von einer trifunktionellen Netzstelle ausgehenden Netzwerkkette:



△,▯ = tri - bzw. difunktionelle - ∿ = afunktionelle Netzstelle

▯∿ = monofunktionelle -

Das Kettenende (long-chain-branch; monofunktionelle Netzstelle) wirkt an der Verzweigungsstelle in gleicher Weise wie eine Molekülfalte oder eine 2g3-Kinke als sterische Hinderung, so daß der dazugehörige zwischen zwei Netzstellen sich erstreckende Polymerkettenabschnitt die elastische Wirksamkeit zweier Netzwerkketten entfalten kann.

Die Theorien der oben aufgeführten Methoden mußten z.T. überprüft und vervollständigt werden.

Ausgehend von einer von A.Charlesby stammenden Beziehung wurde für die trifunktionelle Vernetzung bei gleichzeitigem, permanentem Abbau die folgende, der bekannten Charlesby-Pinner-Gleichung ähnliche Beziehung

$$\sqrt{s} = \frac{1-\alpha}{3\alpha} + \frac{1}{3\, p_{o,t} \cdot P_{n,o}} \cdot r^{-1}$$

abgeleitet.

s = Löslicher Anteil
α = Bruchteil der Kettenenden, die weiterreagieren
$p_{o,t}$ = Zahl der temporären Brüche pro Monomereinheit und pro Dosis
$P_{n,o}$ = Polymerisationsgrad des Primärmoleküls
r = Dosis

Diese Beziehung gestattet die Ermittlung der Ausbeuten der trifunktionellen Netzstellen, des permanenten Abbaus und des Gesamtabbaus.

Die direkte Anwendung der Sol-Gel-Analyse ist nur dann möglich, wenn die Funktionalität der Vernetzung bekannt und entweder tri- oder tetrafunktionell ist. Da nach unserer Kenntnis bei den bisher erschienenen strahlenchemischen Arbeiten, in denen die Sol-Gel-Analyse benutzt wurde, die Frage nach der Funktionalität nicht gestellt wurde, können deren Ergebnisse nicht zwingend richtig sein.

Mit Hilfe der Sol-Gel-Analyse gelang der Nachweis, daß die Kautschukelastizitätsgleichung

$$\sigma = N_g \cdot RT\,(\lambda - \lambda^{-2})$$

die Gesamtnetzwerkkettendichte N_g quantitativ (auf $\pm$ 10% genau) zu bestimmen gestattet. (σ = Spannung, bezogen auf den Anfangsquerschnitt, λ = Dehnungsgröße, R und T = Gaskonstante und absolute Temperatur).

Damit wurde die quantitative Richtigkeit der Theorie der Entropieelastizität gezeigt. Nun konnte gefolgert werden, daß ein Polymernetzwerk außer "chemischen" "physikalische" Netzwerkketten enthält, deren Dichte quantitativ bestimmt werden konnte. Diese hängt von der Dehnung ab. Die Ursache der allgemein beobachteten Nichtkonstanz von N_g bei Auftragung von $\sigma/RT(\lambda - \lambda^{-2})$ gegen λ^{-1} ist somit auf eine Änderung der Netzwerkstruktur und nicht auf die Unzulänglichkeit der Theorie zurückzuführen. Die Dehnungsabhängigkeit von N_g läßt sich mit der zweiten Mooney-Rivlin-Konstanten C_2 befriedigend beschreiben.

Eine Beziehung zur Beschreibung der elastischen Eigenschaften eines amorphen Netzwerkes (bei statischer Beanspruchung) wurde abgeleitet:

$$N_g(\lambda) = \left[(N^i_{chem})_o - c(P_p)_o\right] r - c \cdot \frac{\varrho}{M_{n,o}} + N^i_v(\lambda)\left[1 - \frac{(P_p)_o}{(N^i_{chem})_o}\right]$$

$(N^i_{chem})_o$ und $(P_p)_o$ = Anzahl Mol "chemischer" Netzwerkketten des intakten Netzwerkes bzw. der permanenten Brüche pro ml und Mrad
c = Abbaufaktor der "chemischen" Netzwerkkette
$N^i_v(\lambda)$ = Anzahl Mol "physikalischer" Netzwerkketten des intakten Netzwerkes pro ml
$M_{n,o}$ und ϱ = Zahlenmittelmolgewicht der Primär-Moleküle bzw. Dichte

Die Gleichung zur Ermittlung der Gesamtabbauausbeute mit Hilfe des Spannungsrelaxationsversuches von H. Yu wurde durch Berücksichtigung der physikalischen Netzwerkketten und des Primärmolgewichts erweitert und experimentell überprüft. Für c = 1 gilt:

$$\frac{f^I}{f^{II}} - 1 = \frac{N_g^I}{N_g^i \cdot N_{chem}^i} (P_g)_o \cdot r$$

f^I und f^{II} = Kraft zu Beginn des Versuches bzw. nach einer Dosis r

N_g^I, N_g^i und N_{chem}^i = Anzahl Mol der gesamten Netzwerkketten zu Versuchsbeginn bzw. des intakten Netzwerkes bzw. der "chemischen" Netzwerkketten des intakten Netzwerkes jeweils pro ml

$(P_g)_o$ = Anzahl Mol der gesamten Brüche pro ml und Mrad

Diese Beziehung, in die die "physikalische" Netzwerkkettendichte nicht eingeht, ist bei ausschließlich permanentem Abbau (Bestrahlung in Gegenwart von Luftsauerstoff) bis zu hohen Umsätzen an Netzwerkkettenbrüchen ($\approx 50\%$) anwendbar, bei gleichzeitiger Vernetzung, insbesondere bei temporärem Abbau, treten bereits bei Umsätzen $> 10\%$ größere Abweichungen auf, da der Abbaufaktor der ursprünglichen "chemischen" Netzwerkkette dann $\ll 1$ wird.

Bei höherer Dosis läßt sich das tetrafunktionelle Netzwerk vom trifunktionellen gleicher Netzwerkkettendichte im Spannungsrelaxationsversuch insofern unterscheiden, als der Spannungsabfall beim trifunktionellen Netzwerk deutlich größer ist.

Es konnte für Umsätze $< 10\%$ gezeigt werden, daß die Annahme, daß pro Bruch außer den "physikalischen" Netzwerkketten gerade eine "chemische" Netzwerkkette verschwindet (c = 1), richtig ist.

(1) A. Charlesby, Atomic Radiation and Polymers Pergamon Press [1960]

(2) A. Chapiro, High Polymers Vol. XV, Interscience Publishers New York-London [1962]

(3) A. Henglein, W. Schnabel, Current Topics in Radiat. Res. Vol. II, Herausgeber Ebert u. Howard, North-Holland Publishing Comp. Amsterdam [1966]

(4) A. H. Samuel, J. L. Magee, J. chem. Phys. 21 [1953] 1080

(5) J. Bednář, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 29 [1964] 88

(6) J. L. Magee in Comparative Effects of Radiation John Wiley u. Sons New York - London [1960] 130

(7) A. Henglein, Angew. Chem. 71 [1959] 15 ibidem S. 393; ibidem [1960] 603

(8) H. Heusinger, Chimia 22 [1968] 277

(9) W. Schnabel, Naturwissenschaften 53 [1966] 166

(10) L. Mullins, A. G. Thomas, J. Polym. Sci. 43 [1960] 13 (Rubber Chem. Technol. 34 [1961] 301)

(11) W. Funke, Sympos. f. Makrom. Chemie in Prag [1967]

(12) A. Charlesby, Atomics [Jan. 1954] 12

(13) A. S. Kuzminski, T. S. Nikitina, V. L. Karpov Atomnaya Energiya 1 [1956] 137 Engl. Übersetzung: J. Nucl. Energy 4 [1957] 268

(14) A. Charlesby, Proc. of the third Rubber Technol. Conference London [1956] 317

(15) S. D. Gehman u. Auerbach, J. appl. Rad. Isotope 1 [1956] 102

(16) D. T. Turner, J. Polym. Sci. 27 [1958] 503 (Rubber Chem. Technol. 31 [1958] 737)

(17) M. B. Evans, G. M. Higgins, D. T. Turner J. appl. Polym. Sci. 2 [1959] 340

(18) P. Hayden, Nature 184 [1959] 1865 Intern. J. appl. Rad. Isotop. 8 [1960] 65

(19) D. T. Turner, J. Polym. Sci. 35 [1959] 541 (Letters to the Editor)

(20) L. Mullins, D. T. Turner, J. Polym. Sci. 43 [1960] 35 ibidem, Nature 183 [1959] 1547

(21) S. H. Pinner, J. appl. Rad. Isotop. 5 [1959] 121

(22) A. Lamm, G. Lamm, Madeleine Kautschuk und Gummi 13 [1960] 80

(23) P. Hayden, Batelle Techn. Review 10 [1961] 347

(24) D. T. Turner, J. Polym. Sci., Part B, (Polym. Letters) 1 [1963] 93, ibidem S. 97

(25) J. Tsurugi, T. Fukumoto, M. Yamagami, H. Itatani J. Polym. Sci. 1 [1966] 563 (Rubber Chem. Technol. 40 [1967] 1222)

(26) K. Murayama, Y. Shinohara, Makrom. Chem. 83 [1965] 300

(27) P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York [1953] (s. S. 425 u. 596)

(28) A. V. Tobolsky, Eigenschaften und Struktur von Polymeren, Deutsche Übersetzung von M. Hoffmann Berliner Union Stuttgart [1967]

(29) L. Mullins, J. appl. Polym. Sci. 2 [1959] 1 (Rubber Chem. Technol. 34 [1961] 279)

(30) E. H. Andrews, P. E. Reed, Polym. Letters 5 [1967] 317

(31) A. Peterlin, J. Polym. Sci. A 2, 7 [1969] 1151

(32) J. Vavra, J. Polym. Sci. 16 [1967] 1103

(33) R. A. Mendelson, E. E. Drott, Polym. Letters 6 [1968] 795

(34) P. J. Flory, J. Am. chem. Soc. 69 [1941] 3083

(35) A. Charlesby, Proc. Roy. Soc. [London] A 231 [1955] 521

(36) O. Saito, J. phys. Soc., Japan 13, Nr. 12 [1958] 1451

(37) S. D. Gehman, T. C. Gregson, Rubber Chem. and Technol. 33 [1960] 1375

(38) J. Blachford, R.F. Robertson, J. Polym. Sci. 3 [1965] 1313

(39) R.G. Bauman, J.W. Born, J. appl. Polym. Sci. 1 [1959] 351

(40) R.G. Bauman, J. appl. Polym. Sci. 2 [1959] 328 (Rubber Chem. Technol. 33 [1960] 483)

(41) J.G. Spiro, C.A. Winkler, J. appl. Polym. Sci. 8 [1964] 1709

(42) O. Saito, J. phys. Soc., Japan 13 No. 2 [1958] 198

(43) Radiolysis of Hydrocarbons, Herausgeber A.V. Topchiev, ELSEVIER Publishing Company, [1964] Seite 84 ff. engl. Ausgabe, herausgegeben durch R.A. Molroyd

(44) A. Henglein, Makrom. Chem. 18/19 [1956] 37

(45) Y. Ikada, W. Schnabel, Makrom. Chem. 86 [1965] 20

(46) W. Schnabel, E. Schamberg, Makrom. Chem. 104 [1967] 9

(47) O. Saito, J. phys. Soc., Japan, 14, No. 6 [1959] 792

(48) O. Saito, J. phys. Soc., Japan, 13 [1958] 1465

(49) A. Charlesby, Proc. Roy. Soc. [London] A 222 [1954] 542

(50) A. Charlesby, Proc. Roy. Soc. [London] A 224 [1954] 120

(51) A. Charlesby, S.H. Pinner, Proc. Roy, Soc. [London] A 249, [1959] 367

(52) T.G. Fox, Polymer 3 [1962] 111

(53) M.L. Miller, The Structure of Polymers, Reinhold Publishing Corporation, New-York [1966] 122 ff

(54) Physik der Hochpolymeren, Herausgeber H.A. Stuart, Bd. II, S. 235 ff, Springer-Verlag [1952]

(55) Physik der Hochpolymeren, Herausgeber H.A. Stuart, Bd. II, Tabelle XIV Seite 656, Springer-Verlag [1953]

(56) Physical Chemistry of Makromolecules, Charles Tanford, John Wiley u. Sons, New-York - London [1961] S. 177 ff

(57) L.C. Case, R.V. Wargin, Makrom. Chem. 77 [1964] 172

(58) M. Inokuti, J. chem. Phys. 38, Nr. 12 [1963] 2999

(59) V. Desreux, J. Bischoff, Bull. Soc. Chim. Belge 59 [1950] 92

(60) G.M. Bristow, J. Polym. Sci. A 1 [1963] 2261

(61) A. Henglein, Angew. Chem. 71 [1959] 15

(62) F. Assmussen, K. Überreiter, J. Polym. Sci. 57 [1962] 199

(63) L. Mullins, J. Polym. Sci. 19 [1956] 225

(64) Physik der Hochpolymeren, Herausgeber H.A. Stuart IV S. 311 ff. Springer-Verlag [1956]

(65) A. Ciferri, J. Polym. Sci. 54 [1961] 149

(66) The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances, Herausgeber L. Bateman, Maclaren u. Sons LTD London [1963]

(67) C.G. Moore, W.F. Watson, J. Polym. Sci. 19 [1956] 237

(68) R.J. Roe, W.R. Krigbaum, J. Polym. Sci. 61 [1962] 167

(69) N. Steiner, Veröffentlichung in Vorbereitung

(70) M. Hoffmann, Rheol. Acta 6, Heft 1 [1967] 92 ibidem Heft 4 S. 377

(71) F. Bueche, Physical Properties of Polymers, Interscience Publishers, New York - London [1962]

(72) J.D. Ferry, J. Res. NBS 41 [1948] 53 Research Paper No. 1903

(73) W. Pechold u. Mitarbeiter, private Mitteilung

(74) C.G. Moore, J. Scanlan, J. Polym. Sci. 43 [1960] 23 (Rubber Chem. Technol. 34 [1961] 309)

(75) D.T. Turner, Polymer 1 [1960] 27

(76) H. Yu, Polymer Letters 2 [1964] 631

(77) H. Yu, L.A. Wall, J. phys. Chem. 69 [1965] 2072

(78) G.M. Bristow, J. appl. Polym. Sci. 8 [1964] 1619

(79) Rules and Methods for Calculating the physicochemical Properties of Paraffinic Hydrocarbons, V.M. Tatevskii, V.A. Benderskii, S.S. Yarovoi, Pergamon Press [1961] engl. Übersetzung

(80) P. Mason, J. chem. Phys. 35 [1961] 1523

(81) A. Henglein, unter Mitarbeit von W. Schnabel, J. Wendenburg, Einführung in die Strahlenchemie, Verlag Chemie Weinheim [1969]

(82) H. Staudinger, Arbeitserinnerungen Dr. Alfred Hüthig-Verlag, Heidelberg [1961]

(83) A.S. Kuzminski, J.J. Kvashenko, T.S. Fedoseeva, Proceedings of the Second Tihany Symposium on Radiat. Chemistry, Publishing House of the Hungarian Academy of Sciences Budapest [1967] S. 741

(84) M.G. Ormerod, Advances in Nuclear Science and Technology 2 [1964] 107

(85) D.O. Geymer, Makrom. Chem. 100 [1967] 186, Nr. 2298

(86) V.V. Voevodsky, in Proceedings of the first Tihany Symposium, Publishing House of the Hungarian Academy of Sciences [1964] Budapest, Seite 111

(87) W.Schnabel, M.Dole, J. phys. Chem. 67 [1963] 295

(88) U.Deffner, Kolloid-Z. u. Z. f. Polymere 201, Heft 1 [1965] 65

(89) N.Steiner, H.Kowalewsky, Kau. u. Gummi 7 [1970] 317

(90) B.Meissner, J. Polym. Sci. 16 [1967] 781

26.11.1932	geboren in Beuthen O/S als Zwillingssohn des Beamten Richard Steiner und seiner Ehefrau Emma, geborene Woznitzka
1936	Übersiedlung unserer Familie nach Bassum bei Bremen
1952	nach Besuch der Volksschule in Bassum und des Alten Gymnasiums in Bremen Reifeprüfung
1952 - 1954	Industriepraktikum im "Wagenfelder Wollwerk" (Niedersachsen) und bei Fa. Schlieper u. Baum (Textilhochveredlung), Wuppertal
Winter 1954	Beginn des Studiums der Chemie an der Freien Universität Berlin; Akademische Lehrer: Profs. Stranski, Jahr, Scherhag, Überreiter, Broser, Jander, Lassen, Lautsch, Mehnert, Plieth, Riemenschneider, P.W. Schenck
Frühj. 1960	mündliche Diplomprüfung
1960 - 1962	Diplomarbeit am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem, unter Anleitung von Prof. Dr. Kurt Überreiter über "Die Schmelzdiagramme von Copolyestern aus Terephthalsäure und Sebacinsäure mit linearen Diolen steigender Kettenlänge"
1962	wissenschaftlicher Angestellter in der Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin, Laboratorium für "Kautschuk und Kautschukerzeugnisse", seit 1967 Beamter, seit 1969 Laborleiter; Tätigkeit als Gutachter und Berater, Beteiligung an Entwicklungsarbeiten über Prüfmethoden für Elastomere; Mitarbeit in nationalen und internationalen Normenausschüssen; Bearbeitung der Forschungsaufgabe "Elastomere im energiereichen Strahlenfeld"; Veröffentlichungen über die Analyse anorganischer Bestandteile in Elastomeren und über das Verhalten der Elastomeren gegenüber energiereichen Strahlen in Gegenwart von Additiven oder bei gleichzeitiger mechanischer Beanspruchung
1967 - 1970	Anfertigung der vorliegenden Dissertation